Über
Cyclobuten, Cyclobutan und einige Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

James Bruce

aus Glasgow.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Über
Cyclobuten, Cyclobutan und einige Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

James Bruce

aus Glasgow.

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1908.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548315_0130

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1906—7 im Laboratorium des eidg. Polytechnikums zu Zürich angefangen, und im Sommersemester 1907 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, für seine vielseitige Anregung und liebenswürdige Leitung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil.

I. Kapitel. Cyclobuten und Cyclobutan.

1. Cyclobutendibromid 18
2. Cyclobuten 20
3. Cyclobutan 21
4. Destillation des Cyclobutylaminphosphats 22
5. Die isocyclischen Kohlenwasserstoffe 22
6. Butylen und Butan 27
7. Aufspaltung des Cyclopropanringes 28
8. Aufspaltung des Cyclobutanringes 31

II. Kapitel. Bromderivate des Butans.

1. Butadiëntetrabromide 36
2. Butadiëndibromid 37
3. 1-Brombutadiën 37
4. 1,1,2,3,4-Pentabrombutan 38

III. Kapitel. Bromsubstitutionsprodukte des Cyclobutans.

1. 1,1-Dibromcyclobutan 38
2. 1,1,2-Tribromcyclobutan 39
3. Δ^1-1,2-Dibromcyclobuten 39
4. 1,1,2,2-Tetrabromcyclobutan 39
5. 1,1,2,2,3-Pentabromcyclobutan 40
6. 1,1,2,2,3,4-Hexabromcyclobutan 40

Experimenteller Teil.

I. Teil. Ausgangsmaterial.

1. Cyclobutandicarbonsäureester 42
2. Cyclobutandicarbonsäure 44
3. Cyclobutancarbonsäure 45
4. Cyclobutancarbonsäurechlorid 45
5. Cyclobutancarbonsäureamid 46
6. Cyclobutylaminchlorhydrat 47
7. Cyclobutylaminphosphat 49
8. Cyclobutyltrimethylammoniumjodid 50
9. Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyd 51
10. Cyclobutendibromid 52

II. Teil. Abkömmlinge des Cyclobutans. Seite

I. Kapitel. Untersuchungen der Gase.

1. Cyclobuten 54
2. Butadiën aus Cyclobutylamin 56
3. Cyclobutan 57
4. Butan aus Cyclobutan 60
5. Butan aus Pseudobutylen 61
6. Propan aus Cyclopropan 62

II. Kapitel. Versuche zur Gewinnung des Cyclobutadiëns.

1. Verbindungen des Cyclobutens.
   a) Cyclobutenchlorid 64
   b) Cyclobutenjodid 65
2. Aufspaltung der Cyclobutenhalogenide durch Brom.
   a) Reaktion von Cyclobutenchlorid mit Brom und Eisen . . 67
   b) Umwandlung von Cyclobutendibromid in Tetrabrombutan . 68
   c) Einwirkung von Brom auf Cyclobutenjodid 79
3. 1-Brombutadiën 80
4. 1,1,2,3,4-Pentabrombutan 81

III. Kapitel. Bromsubstitutionsprodukte des Cyclobutans.

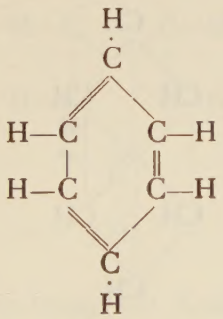
1. 1,1-Dibromcyclobutan 82
2. 1,1,2-Tribromcyclobutan 84
3. Δ^1-1,2-Dibromcyclobuten 85
4. Die polymere Form 86
5. 1,1,2,2-Tetrabromcyclobutan 87
6. 1,1,2,2,3-Pentabromcyclobutan 89
7. 1,1,2,2,3,4-Hexabromcyclobutan 89

Einleitung.

Die merkwürdigen Eigenschaften des Benzols werden auf eine eigenartige Konstitution zurückgeführt, sowie auf einen besonderen Sättigungszustand im Molekül.

Den ersten Versuch, dieses vielbesprochene Problem der Konstitution des Benzols zu lösen, hat Kekulé[1]) gemacht, als er im Jahre 1865 seine Benzoltheorie veröffentlichte.

Nach seiner Theorie bilden die sechs Kohlenstoffatome des Benzols einen Ring, je ein Kohlenstoffatom mit zwei anderen und einem Atom Wasserstoff verbunden:



Da eine Formel mit abwechselnd doppelten und einfachen Bindungen in fixierten Stellungen weder die beobachtete Zahl von isomeren Benzolderivaten befriedigend erklärt, noch die bekannten Eigenschaften des Benzols, nahm Kekulé[2]) weiter an, dafs die ab-

1) Kekulé, „Lehrbuch d. org. Chemie", II, 493; Bl. 1, 98 (1865); Ann. 137, 129 (1866).

2) Ann. 162, 86 (1872).

wechselnd einfachen und doppelten Bindungen des Ringes nicht einen stabilen Zustand darstellen, sondern das die Bindungen kontinuierlich zwischen den Kohlenstoffatomen oszillieren

Diese Theorie bildete die Grundlage, auf der die Untersuchungen von A. W. v. Hofmann, A. v. Baeyer, A. Ladenburg und andere das ganze System der aromatischen Chemie aufgebaut haben.

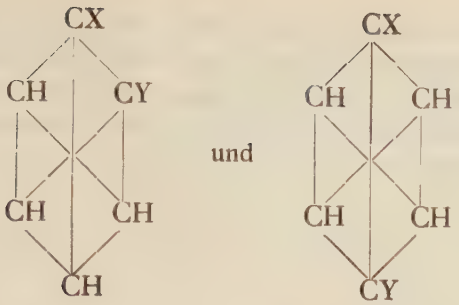
Der gesättigte Charakter, den Benzol gewöhnlich zeigt, ist nicht in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein von doppelten Bindungen, wie sie die ursprüngliche Kekuléformel angenommen hatte, und es sind daher mehrere andere Formeln vorgeschlagen worden mit verschiedenen Hypothesen bezüglich der Verteilung der vierten Affinität der Kohlenstoffatome.

Man konnte auch annehmen, dafs jede —CH—Gruppe mit drei anderen Gruppen vereinigt sei; diese Möglichkeit ist ausgedrückt in der von Claus[1]) vorgeschlagenen Formel:

welche mit der diagonalen Bindung der vierten Kohlenstoffvalenzen die grofse Stabilität des Benzols, z. B. gegen Permanganat, erklärt. Allein nach dieser Auffassung der Konstitution des Benzols sollten die Disubstitutionsprodukte, dargestellt durch die Formeln

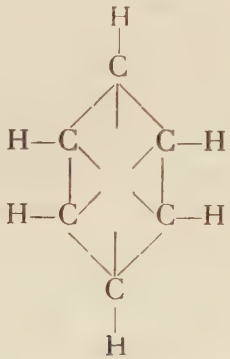
---

1) Ber. 20, 1422 (1887).



identisch sein, es sei denn, daſs wir einen Unterschied machen zwischen „peripherischen“ und „diagonalen“ oder „zentralen“ Bindungen. Übrigens ist auch das Vorhandensein einer Parabindung niemals in irgend einem Benzolderivat nachgewiesen worden.

Die Untersuchungen v. Baeyers über die Hydroderivate des Benzols[1]) öffneten den Weg zu einer weiteren Modifizierung der Benzolformel, welche von Armstrong[2]) und v. Baeyer[3]) vorgeschlagen wurde. Diese ist als die zentrische Formel bekannt; sie wird dargestellt durch das Symbol:



Gemäſs dieser Betrachtung der Konstitution wird die vierte Valenz der Kohlenstoffatome gegen das Zentrum des Moleküls abgesättigt ohne mit einem Einzelatom gebunden zu werden. In dieser

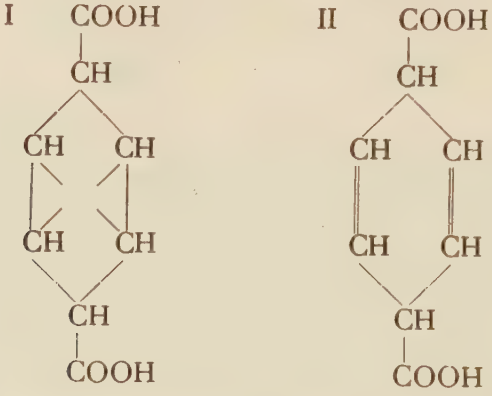
---

1) Ann. 245, 103 (1888); 251, 257 (1889); 256, 1 (1890); 258, 1 (1890); 269, 176 (1892); 278, 88 (1894).

2) J. C. S. 51, 264 (1887).

3) Ann. 269, 181 (1892).

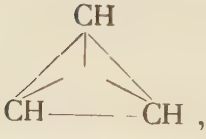
symmetrischen Anordnung paralysieren sich jene sechs Valenzen gegenseitig, so dafs sie bei den meisten Reaktionen des Moleküls nicht in Erscheinung treten. Wenn die symmetrische Absättigung durch Hydrierung gestört wird und zwei der sechs potentiellen Valenzen gesättigt werden, wie in Dihydroterephthalsäure[1]):



so werden die übrigen zentrisch gerichteten Valenzen gegenseitig als gewöhnlich doppelte Bindungen abgesättigt.

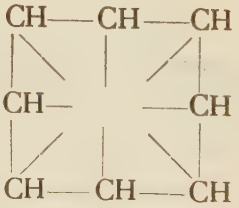
Könnte das Vorhandensein solcher „potentieller" Valenzen nachgewiesen werden, so würden wir zu einer Erklärung der Reaktionen des Benzols, und zumal diese in den aliphatischen und alicyclischen Reihen keine Analogie finden, auch zu einer Erklärung der Eigentümlichkeit des aromatischen Charakters gelangen.

Diese Theorie der potentiellen Valenzen kann auch auf andere Ringsysteme übertragen werden. Obwohl der aromatische Charakter bisher nur in dem sechsgliedrigen Ring bekannt ist, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dafs es auch in anderen, ähnlich beschaffenen Ringen von niederem oder höherem Kohlenstoffgehalt verwirklicht werden kann, wie z. B.



,

,

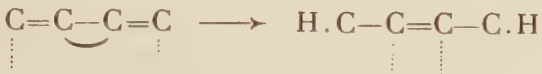


.

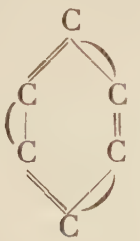
1) A. v. Baeyer, Ann. 258, 145 (1891); 269, 189 (1892).

Vor einigen Jahren hat Thiele[1]) eine andere Interpretation der Konstitution des Benzols gegeben. Seine Theorie ungesättigter Verbindungen beruht auf der Ansicht, dafs die Affinität der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome nicht durch die Doppelbindung vollständig aufgebraucht werde, so dafs ein Teil an jedem Kohlenstoffatome als Partialvalenz frei bleibe. Thiele hat nun gezeigt, dafs konjugierte Systeme von Doppelbindungen oft H oder Br in der Stellung 1:4 addieren, und er folgert daraus, dafs die Partialvalenzen der Kohlenstoffe 2,3 sich gegenseitig absättigen und ihre Additionsfähigkeit durch Bildung einer sogenannten „inaktiven Doppelbindung" verlieren:

Bei Addition in 1,4-Stellung jedoch werden die Partialvalenzen der mittleren Kohlenstoffatome wieder frei und die inaktive Doppelbindung wird aktiv:



Thiele hat diese Theorie auf die Frage der Konstitution des Benzols[2]) angewendet und die Anschauung entwickelt, dafs die sechs Partialvalenzen sich gegenseitig, unter Bildung von sechs inaktiven Doppelbindungen absättigen:

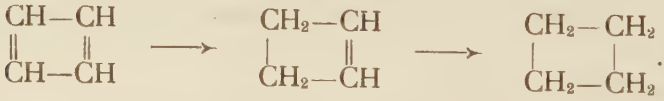


Diese Auffassung hat den grofsen Vorteil, dafs keine neue Hypothese eingeführt wird, sondern der gesättigte Charakter und die Eigenschaften des Benzols durch Zurückführung auf das Ver-

1) Ann. 306, 87 (1899).
2) Ann. 306, 125 (1899).

halten der Olefine erklärt werden. Die Eigenschaften kondensierter Ringsysteme, wie z. B. des Naphtalins, welche mit der zentrischen Formel nicht gut interpretiert werden können, finden nach der Thieleschen[1]) Auffassung eine klare und ungezwungene Erklärung. Es ist gerade auch von dem Standpunkt der Thieleschen Anschauungen zu erwarten, dafs das Cyclobutadiën einen dem Benzol ähnlichen Charakter habe.

Da Cyclobutadiën ähnlich konstituiert ist wie Benzol, so liegt hier auch die Möglichkeit potentieller Valenzen vor, und es läfst sich erwarten, dafs die Eigenschaften der beiden Substanzen ähnliche sind. Demnach mufs es den gesättigten Charakter des Benzols zeigen, und unter geeigneten Verhältnissen zu einem Dihydroderivat, Cyclobuten, reduzierbar sein, dessen Reaktionen dem Vorhandensein einer Äthylenbindung im Molekül entsprechen müssen, und aufserdem zu einem Tetrahydrokörper, Cyclobutan:



Die symmetrische Anordnung im Ringe wird die Gleichwertigkeit der vier Wasserstoffatome bewirken; es werden demnach ein Mono- und zwei Disubstitutionsprodukte — eine ortho- und eine para- — auftreten. Die Substituenten werden gebunden sein wie in Benzol. Die Hydroxylderivate werden sauren Charakter, die Amine, gleich dem Anilin, schwach basischen besitzen, und Salze erzeugen von saurer Reaktion und fähig, Diazoverbindungen der Formen:

zu bilden, fähig, mit Phenolen und Aminen zu kuppeln.

---

1) Ann. 306, 87 (1899).

Die Hydroxyl- und Aminoverbindungen würden ihrerseits in der para-Stellung mit Diazobenzol kuppeln.

Cyclobutadiën und seine Derivate jedoch werden durch Ringöffnung leicht in die entsprechenden aliphatischen Derivate übergehen, wie es schon in der Cyclobutanreihe gezeigt worden ist.

Nach der Spannungstheorie v. Baeyers[1]) mufs man natürlich eine grofse Stabilitätsdifferenz zwischen diesen Substanzen und dem Benzol erwarten.

Diese Theorie bietet eine Erklärung der veränderlichen Stabilität der Tri-, Tetra-, Penta- und Hexa-methylen-Ringe. Sie ist begründet durch die Annahme, dafs

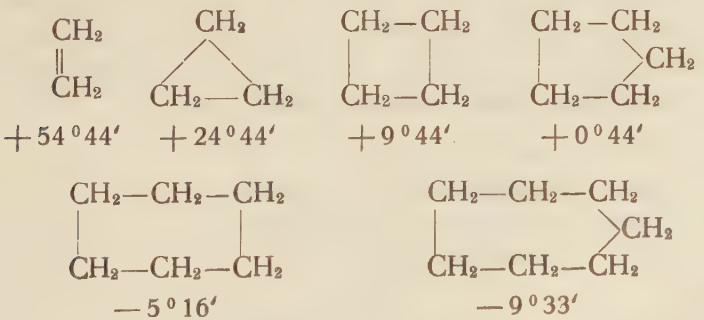
„die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in den Richtungen wirken, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.

„Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Gröfse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat[2])."

Die Gröfse des Ablenkungswinkels bildet das Mafs der Spannung. Beim Äthylen erleidet die Affinitätsrichtung für beide Valenzen von jedem Kohlenstoffatom eine gleichgrofse Ablenkung, bis schliefslich die Richtungen parallel sind. Der Ablenkungswinkel wird durch die allgemeine Formel

$$a = \frac{180}{n} - 35^{0}16'$$

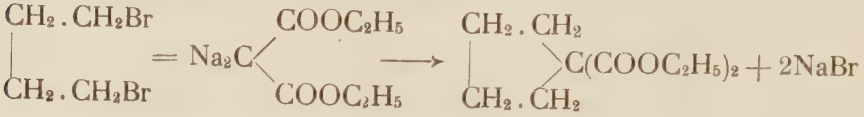
bestimmt, wobei n die Anzahl der Glieder in dem Ring ist. So haben wir für



usw.

1) Ber. 18, 2277 (1885); 23, 1275 (1890).
2) A. v. Baeyer, Ber. 18, 2278 (1885).

Demnach ist die Spannmenge bei Penta- und Hexa-methylen-Derivaten am geringsten; bei vielen Reaktionen sind die Hexamethylenderivate tatsächlich weniger leicht zu erzeugen, als die Pentamethylenderivate. Während z. B. Tetramethylenbromid auf Natriummalonester unter quantitativer Bildung von Pentamethylendicarbonsäureester einwirkt,



liefert das Pentamethylenbromid unter denselben Bedingungen nur geringe Mengen des Hexamethylendicarbonsäureesters[1]).

Aus einem ähnlichen Grunde sollten wir erwarten, dafs Tetramethylen leichter zu bilden sei als Trimethylen; doch im Gegenteil, während der Kohlenwasserstoff C_3H_6 in fast quantitativer Ausbeute durch die Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Trimethylenbromid[2]) erzeugt wird, bildet das Tetramethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2Br$ unter denselben Bedingungen sehr wenig Kohlenwasserstoff[3]).

Auch die Bildungen der Äthylene zeigen, dafs die Ringe mit der gröfsten Spannung nicht am schwersten entstehen. Die Spannungstheorie ist also nur geeignet, die Stabilitätsverhältnisse der fertigen Ringe zu illustrieren.

Mit der Theorie steht jedoch die Bildungswärme der cyclischen Kohlenwasserstoffe gut in Einklang.

Durch Vergleichen der für die gesättigten isocyclischen Verbindungen erhaltenen Werte mit denjenigen für die entsprechenden gesättigten Verbindungen mit offener Kette, stellt sich der Energieverlust, hervorgerufen durch das Öffnen der Ringe unter Addition von zwei Wasserstoffatomen wie folgt dar[4]):

für den Trimethylenring 37,1 Cal.,
für den Tetramethylenring 39,9 Cal.,
für den Pentamethylenring 16,1 Cal.,
für den Hexamethylenring 14,3 Cal.

---

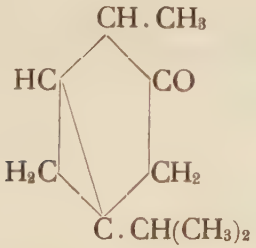
1) Vgl. Haworth und Perkin, Ber. 26, 2249 (1893).
2) Gustavson, J. pr. Chem. [2] 36, 300 (1887).
3) Gustavson und Demjanow, J. pr. Chem. [2] 39, 542 (1889).
4) Stohmann, Ber. 25c, 496 (1892); J. pr. Chem. [2] 45, 489 (1892).

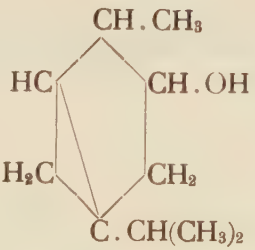
Die Stabilität der Kohlenwasserstoffe selbst gegen Reagentien ist auch in Übereinstimmung mit der Theorie. So wird Äthylen, in welchem die gröfste Spannung ist, geöffnet nicht nur durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und Brom, sondern auch von Jod. Trimethylen wird durch Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure sehr leicht gesprengt[1]), durch Brom langsam[2]). Penta- und Hexamethylen sind gegen Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure bis zu hoher Temperatur beständig. Ferner läfst sich Trimethylen, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden soll, durch reduziertes Nickel in Gegenwart von Wasserstoff leicht in Propan umsetzen; ähnlich bildet Tetramethylen Butan, jedoch bei einer höheren Temperatur; Penta- und Hexa-methylen bleiben unter jenen Bedingungen beständig.

Diese veränderliche Stabilität der Polymethylenderivate dürfte die Erklärung dafür bieten, dafs, während bei pyrogenen Reaktionen wie bei der Destillation von Kohlen, Holz usw., Derivate von fünf- und sechsgliedrigen Ringen reichlich erzeugt werden, die vier- und achtgliedrigen Ringe nicht unter den Produkten vertreten sind.

Unter Naturprodukten sind Derivate des einfach viergliedrigen Ringes ebenso unbekannt, doch dieser Ring, ähnlich dem dreigliedrigen Ring, kommt in komplizierten Molekülen in Verbindung anderer Ringe vor.

Der dreigliedrige Ring kommt z. B. in Thujon und Thujylalkohol vor

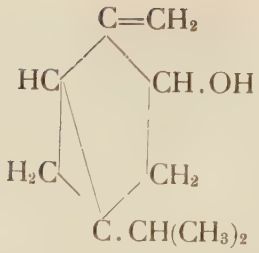




das Wallach[3]) neben l-Ienchon in Thujaöl fand, und in Sabinol, $C_{10}H_{15}OH$,

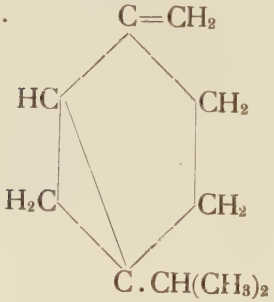
---

1) A. Freund, J. pr. Chem. [2] 26, 367 (1882); M. 3, 625 (1882).
2) G. Gustavson, J. pr. Chem. [2] 62, 273 (1900).
3) Ann. 272, 109 (1893); 275, 164 (1893); 277, 159 (1893).

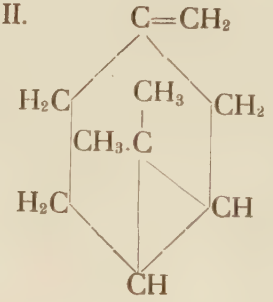


welches von Fromm[1]) in Oleum Sabinae oder Sadebaumöl als Essigester nachgewiesen wurde. Im Oleum Sabinae findet sich auch neben dem Sabinol zu ca. 30% ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vor, das Sabinen[2]), der zum Sabinol und zum Thujon in naher Beziehung steht. Dem Sabinen kommt wahrscheinlich eine der beiden Konstitutionsformeln zu:

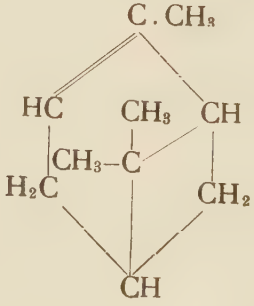
I.



II.



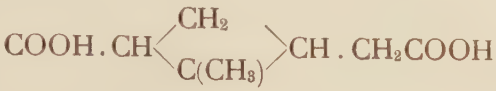
Vom Tetramethylenring finden sich in der Natur verschiedene Derivate unter den polycyclischen Verbindungen vor. Das wichtigste unter diesen ist Pinen:



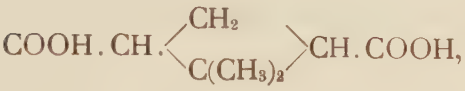
1) Ber. 31, 2025 (1898).

2) Dumas, Ann. 15, 159 (1835); Fromm, Ber. 33, 1192 (1900); Semmler, Ber. 33, 1463 (1900).

welches den Hauptbestandteil der Öle aus den verschiedenen Fichtenarten bildet. Dies läfst sich leicht in Cymol und andere Benzolderivate durch Sprengung des Tetramethylenringes umsetzen. Es ist von Baeyer und Villiger[1]) zu den beiden sehr stabilen Säuren, Pininsäure und Norpinsäure, abgebaut worden,



und



welche noch den Tetramethylenring enthalten.

Der Zweck vorliegender Arbeit war das Studium des Cyclobutans und seiner Substitutionsprodukte, um den Weg zum Cyclobutadiën vorzubereiten.

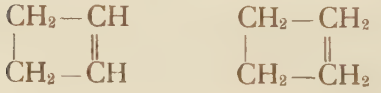
---

1) Ber. 29, 13, 326, 1912, 2775 (1896).

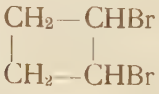
Theoretischer Teil.

1. Kapitel.

Cyclobuten und Cyclobutan.



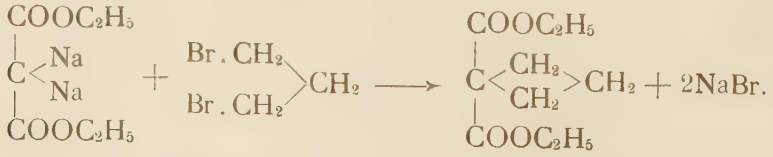
1. Cyclobutendibromid.



Cyclobutendibromid ist von R. Willstätter[1]) und W. von Schmaedel dargestellt worden. Es hat als Ausgangsmaterial für die vorliegende Arbeit gedient.

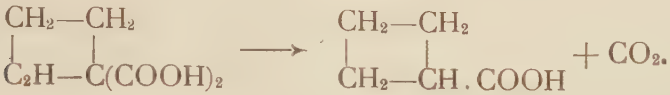
W. H. Perkin jun.[2]) hat gezeigt, dafs durch die Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonester Cycloparaffindicarbonsäureester entstehen.

So erhält man Cyclobutandicarbonsäureester[3]) aus Trimethylenbromid und Natriummalonester



1) Ber. 38, 1992 (1905).
2) Ber. 17, 54 (1884).
3) Ber. 16, 1787 (1883); 19, 1244 (1886).

Durch Hydrolyse erhielt Perkin die freie Cyclobutandicarbonsäure[1]), welche beim Destillieren Kohlendioxyd abgibt und Cyclobutancarbonsäure[2]) bildet:



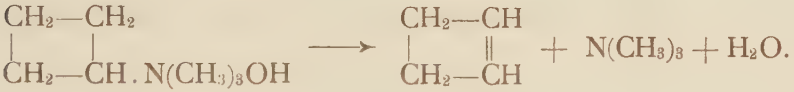
Diese ist eine Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, ähnlich demjenigen der Fettsäuren.

Um Cyclobutylamin zu erhalten, führte Perkin das Chlorid[3]) der Säure durch Eintropfen in konzentriertes, wässeriges Ammoniak in Amid[4]) über.

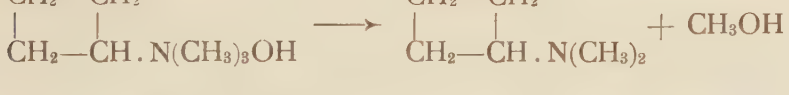
Die Umwandlung in Cyclobutylamin[5]) erfolgt nach der Methode von A. W. v. Hofmann[6]) durch Einwirkung von Hypobromid auf dieses Amid.

Cyclobuten entsteht aus Cyclobutylamin nach Hofmanns[7]) Methode der erschöpfenden Methylierung.

Der Zerfall des Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyds beim Destillieren erfolgt hauptsächlich nach folgender Gleichung[8]):



Die Reaktion ist jedoch nicht glatt. Ein Teil des quaternären Hydroxydes bildet die tertiäre Base Dimethylaminocyclobutan[9]) zurück:

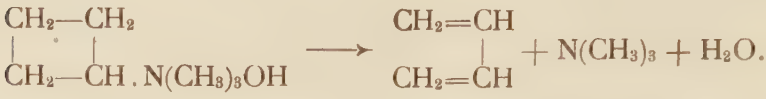


ein farbloses, bei 97—98° siedendes Öl von fischigem Geruch.

---

1) J. C. S. 51, 2 (1887).
2) J. C. S. 61, 40 (1892).
3) J. C. S. 61, 40 (1892).
4) J. C. S. 65, 950 (1894).
5) J. C. S. 65, 959 (1894).
6) Ber. 15, 762 (1882).
7) Vergl. Willstätter, A. 317, 220 (1901).
8) Willstätter und v. Schmaedel, Ber. 38, 1992 (1905).
9) ibid. 1993.

Gleichzeitig wird ein geringer Teil des entstehenden Cyclobutens durch Ringöffnung, wahrscheinlich bei der hohen Temperatur der Hydroxydspaltung, in $\Delta^{1,3}$-Butadiën[1]) umgelagert:

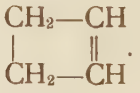


Demnach enthält der cyclische Kohlenwasserstoff stets eine Beimischung von mehreren bis zu zehn Prozenten des isomeren Kohlenwasserstoffs. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in das Bromid verwandelt, das sich mittels eines eigentümlichen Verfahrens quantitativ vom 1,4-Butadiëndibromid befreien läfst. Man behandelt es nämlich mit aliphatischen Basen in indifferenten Lösungen: nur die Gruppen $—CH_2Br$ des 1,4-Dibromids treten damit in Reaktion; das Cyclobutendibromid mit den sekundären Gruppen $>CH.Br$ bleibt in homogenem Zustand intakt.

Es ist eine sehr beständige Verbindung; es bildet eine schwach stechend riechende, schwere Flüssigkeit[2]) vom Siedepunkt 62° (Quecks. im Dampf) unter 13 mm Druck.

Hier tritt der eigentliche Beginn der vorliegenden Arbeit ein.

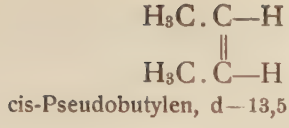
2. Cyclobuten.



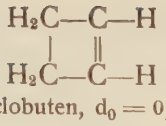
Aus dem gereinigten Dibromid läfst sich mit Zinkstaub und Weingeist das reine Cyclobuten isolieren. Es siedet bei 1,5—2° (729 mm), d. i. fast ebenso wie die ähnlich konstituierten cis-trans-isomeren Pseudobutylene, von denen es sich aber durch das weit höhere spezifische Gewicht unterscheidet. Nach J. Wislicenus und M. Henze[3]) siedet cis-Pseudobutylen bei 1—1,5°, trans-Pseudobutylen bei 2—2,7° (754 mm).

---

1) loc. cit.
2) Willstätter und v. Schmaedel, Ber. 38, 1996 (1905).
3) Ann. 313, 239 (1900).

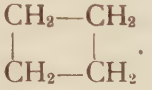


cis-Pseudobutylen, $d - 13{,}5 = 0{,}635$



Cyclobuten, $d_0 = 0{,}733$.

3. Cyclobutan.



Auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff habe ich die wunderschöne Methode von P. Sabatier und J. B. Senderens[1]) angewandt; wenn man bei niedriger Temperatur (100°) reduziert, so entsteht reines Cyclobutan. Es siedet bei 11—12° (korr.) also um ein Erhebliches höher wie Cyclobuten.

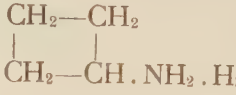
Die Beständigkeitsverhältnisse der alicyclischen Verbindungen fügen sich bis zu einem merkwürdigen Grade der bekannten Spannungstheorie Adolf von Baeyers. Allerdings sagt v. Baeyer[2]) im Jahre 1885: „Das Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.“ Die Spannungstheorie enthielt aber doch schon die Vorhersage eines erheblichen Unterschiedes zwischen Tetramethylen und Hexamethylen, wie er jetzt festgestellt worden ist. Wenn man bei der Reduktion des Cyclobutens mit Hilfe von Nickel auf die sonst übliche Temperatur von 180—200° geht, so wird das Cyclobutan glatt zum Butan weiter reduziert. Das ist bei keiner anderen Ringsubstanz beobachtet worden.

Somit bin ich an dieser Stelle den Schwierigkeiten begegnet, an denen bisher die Darstellung des Cyclobutans gescheitert ist. Dies war aufser der geringen Tendenz zur Schliefsung des Ringes sein lichter Zerfall. Nach N. Demjanow[3]) verhält sich Tetramethylenbromid gegen Zinkstaub nicht analog dem Trimethylenbromid; nach W. H. Perkin und H. Colman[4]) entsteht bei der Destillation von cyclobutancarbonsaurem Calcium lediglich Äthylen.

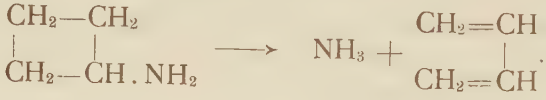
---

1) C. R. 124, 1358 (1897); 132, 210 (1901); Ann. Ch. Phys. [8] 4, 319 (1905).
2) Ber. 18, 2279 (1885).
3) Ber. 28, 21 (1895).
4) J. C. S. 51, 228 (1887).

4. Destillation des Cyclobutylaminphosphats.



Hinsichtlich der Beständigkeit des Ringes gilt das nämliche für Cyclobuten. Mein Verfahren zu seiner Gewinnung war die etwas langweilige erschöpfende Methylierung des Aminocyclobutans. Viel bequemer wäre die Methode von C. Harries[1]), die Destillation des Aminphosphats. Dabei entsteht aber, gleichviel ob ich die sirupose Mischung von Phosphorsäure mit der Base oder ihr kristallisiertes Phosphat destillierte, nur unter Ringsprengung das Butadiën:



5. Die isocyclischen Kohlenwasserstoffe.

Die Hofmannsche Methode der erschöpfenden Methylierung, die alle möglichen Cycloheptan- und Cyclooctanderivate geliefert hat, ist also auch in der Cyclobutanreihe hinsichtlich des glatten Verlaufes anderen Methoden überlegen. Mit der Darstellung des Cyclobutans und des vor kurzem von R. Willstätter und H. Veraguth[2]) erhaltenen Cyclooctans wird unsere Kenntnis der Polymethylene viel vollständiger; dazu ist noch in jüngster Zeit die Beschreibung des Cyclononans von N. Zelinsky[3]) gekommen. Die wichtigsten physikalischen Konstanten dieser Kohlenwasserstoffe sollen in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt werden.

Tabelle I zeigt das Inkrement des Siedepunkts für je eine CH_2Gruppe in dem Ring. Das Inkrement ist etwas grofs vom Cyclopropan bis Cyclobutan; für die folgenden vier Inkremente ist der Durchschnitt 34, während vom Cyclooctan bis Cyclononan die Steigerung auf 24 fallen soll:

---

1) Ber. 34, 300 (1901) und C. Harries und W. Antoni, Ann. 328, 88 (1903). Ferner C. Harries, Ber. 35, 1166 (1902); Ann. 328, 322 (1903); C. Harries und A. S. de Osa, Ber. 36, 2997 (1903); C. Harries und M. Johnson, Ber. 38, 1832 (1905).

2) Ber. 40, 957 (1907).

3) Ber. 40, 3277 (1907).

Tabelle I.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Differenz für CH_2 im Ring
Cyclopropan[1]	—126°	ca. —35°	47°
Cyclobutan	bei —80° flüssig	11—12°	37°
Cyclopentan[2]	bei —80° flüssig	49°	32°
Cyclohexan	6,4°	81°	36°
Cycloheptan[3]	—	117—117,5°	31°
Cyclooctan[4]	11,5°	145,3—148°	24°
Cyclononan[5]	—	170—172°	

im Durchschnitt 34

In der Tabelle II wird das Inkrement des Siedepunkts für die Methylhomologen angegeben; der Mittelwert (32,8) ist hier sehr ähnlich wie bei den Muttersubstanzen. Das Inkrement des Siedepunkts durch die Einführung einer Methylgruppe hervorgerufen, wird hier ebenfalls gezeigt; dieses erreicht aber nur einen annähernd konstanten Wert nach dem Cyclobutan. In beiden Reihen der Inkremente ist die Tendenz eine mit der Steigerung des Molekulargewichtes fallende, wie man es auch bei den normalen Paraffinreihen findet. Die Differenz für das Isomerisieren in der letzten Kolumne zeigt, dafs das Inkrement CH_2 stets eine gröfsere Steigegerung des Siedepunkts veranläfst, wenn es den Ring erweitert, als wenn es eine Seitenkette bildet.

Tabelle II.

	Siedepunkt	Siedepunkt	Diffrnz. für CH_2 i. Ring	Diffrnz. für Methylierg.	Diffrnz. für Isomerisat.
Cyclopropan	—35°			39,5°	
Methylcyclopropan[6]		4,5°			
Cyclobutan	11—12°		36°	29,5°	7°
Methylcyclobutan[7]		40,5°			
Cyclopentan	50,5°		31,6°	21,6°	10°
Methycyclopentan[8]		72,1°			
Cyclohexan	80,8°		30,9°	22,2°	8,7°
Methylcyclohexan[9]		103°			
Cycloheptan	117—117,5°				14°

1) A. Ladenburg und C. Krügel, Ber. 32, 1821 (1899).
2) J. F. Eykmann, C. C. 1903, II, 989.
3) W. Markownikoff, Ann. 327, 59 (1903).
4) R. Willstätter und H. Veraguth, Ber. 40, 957 (1907).
5) N. Zelinsky, Ber. 40, 3277 (1907).
6) N. Demjanoff, Ber. 28, 21 (1895).
7) Colman und Perkin, J. C. S. 53, 201 (1888).
8) Freer und Perkin, J. C. S. 53, 214 (1888).
9) Sabatier und Senderens, C. R. 132, 566 (1901).

Die Einführung einer Äthylenbindung in den Ring drückt den Siedepunkt bei den Ringen mit niedrigerer Kohlenstoffzahl herab. Die Differenz nimmt aber für Cyclohexan und Methylcyclohexan einen positiven Wert an. Ringbildung erzeugt stets eine bedeutende Steigerung des Siedepunkts. Diese Sätze werden in Tabelle III illustriert.

Hier ist es interessant, auch die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe mit zwei Äthylenbindungen im Ring zu vergleichen, um den Siedepunkt des Cyclobutadiëns abzuleiten. Diese Siedepunkte für die fünf- und sechsgliedrigen Ringe werden in Tabelle IV angegeben.

Tabelle III.

	Siedep.	Differenz		Siedep.	Differenz
Cyclobutan, C_4H_8 .	11—12°	−10°	Cyclobutan, C_4H_8 .	11—12°	16,5°
Cyclobuten, C_4H_6 .	1,5—2°		*n*-Buten-1, C_4H_8 .	−5°	
Cyclopentan, C_5H_{10}	50,5°	−5,5°	Cyclopentan, C_5H_{10}	50,5°	11°
Cyclopenten, C_5H_8	45°		*n*-Penten-1, C_5H_{10} .	39,5°	
Cyclohexan, C_6H_{12}	80,8°	+1,5°	Cyclohexan, C_6H_{12}	80,8°	12,8°
Cyclohexen, C_6H_{10}	82,3°		*n*-Hexen-1, C_6H_{12} .	68°	
Cycloheptan, C_7H_{14}	118°	−3,2°	Cycloheptan, C_7H_{14}	118°	23°
Cyclohepten, C_7H_{12}	114,8°		*n*-Hepten-1, C_7H_{14}.	95°	
Methylcyclopentan, C_6H_{12}	72,1°	−0,1°			
Methyl-1-Cyclopenten-1, C_6H_{10} . .	72°				
Methylcyclohexan, C_7H_{14}	103°	+5°			
Methyl-1-cyclohexen-1, C_7H_{12} .	108°				

Tabelle IV.

	Siedep.	Differenz		Siedep.	Differenz
Cyclohexan . . .	80,8°	+1,5°	Cyclopentan . . .	50,5°	−5,5°
Cyclohexen . . .	82,3°	+2,7°	Cyclopenten . . .	45°	−4,0°
Cyclohexadiën . .	85°		Cyclopentadiën . .	41°	

Wenn wir annähernd gleiche Differenzen bei viergliedrigen Ringen annehmen, so haben wir bei:

Cyclobutan C_4H_8, Siedepunkt 11—12°
Cyclobuten C_4H_6, „ 1,5—2° } Differenz −10°.
Cyclobutadiën C_4H_4, „ −10—−6° „ ca. −8°.

und das Cyclobutadiën wird ein Gas sein vom Siedepunkt —10 bis —6°. Übrigens wird das Cyclobutadiën auch physikalisch mehr dem Benzol als dem Cyclohexadiën zu vergleichen sein.

Die Tabelle V zeigt, dafs bis zum Cyclooctan das Anwachsen von Dichte und Molekularvolumina stetig erfolgt; die Differenz der Molekularvolumina (bei 0°) ist im Durchschnitt 13 zwischen zwei auf einander folgenden Gliedern der Reihe, während sie in der Methanreihe nach A. Horstmann[1]) im Mittel 15,8 beträgt. Nur Zelinskys Cyclononan tritt ganz aus der Reihe heraus mit der Dichte, die zwischen den Konstanten von Cyclopentan und Cyclohexan steht, und dem Anwachsen des Molekularvolumens um 28,54. Zu erwarten wäre für Cyclononan $d_0 = 0{,}87$ (anstatt 0,78) und das Molekularvolumen 143,82. Übrigens weicht auch in demselben Mafse die Dichte des Cyclononanons von Zelinsky ab von den Dichten aller anderen Ringketone. Es zeigt sich somit mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs Zelinsky nicht die Substanzen mit unverzweigtem Kohlenstoffneunring in Händen hat.

Tabelle V.

	d_4^0	Molekular-Vol. bei 0°	Differenz
Cyclobutan	0,7038	79,06	
			12,03
Cyclopentan	0,7635 [2])	91,09	
			14,10
Cyclohexan	0,7934 [3])	105,19	
			12,81
Cycloheptan	0,8252	118,00	
			12,92
Cyclooctan	0,850	130,92	
			28,54
Cyclononan	0,785 [4])	159,46	

Die Verminderung des Molekularvolumens, erzeugt durch eine Äthylenbindung im Ring, wird in Tabelle VI gezeigt; die Differenz zwischen Cyclobutan und Cyclobuten ist in Übereinstimmung mit denjenigen der sechs- und siebengliedrigen Ringe. In der Methan-

1) Ber. 19, 1579 (1886).

2) Diesen Wert habe ich aus den Angaben von Eykman für $d_{12,7}$ und $d_{16,05}$ abgeleitet.

3) Extrapoliert aus den Angaben von P. Sabatier und J. B. Senderens für $d_{13,5}$ und $d_{18,7}$ [C. R. 132, 1254 (1901) und Ann. ch. phys. [8] 4, 319 (1905)].

4) Den Wert für d_4^0 habe ich auf Grund der Ausdehnungskoeffizienten der anderen Cycloparaffine aus Zelinskys Angabe für d_4^{16} abgeleitet. Ber. 40, 3277 (1907).

reihe wurde die Differenz erzeugt durch eine Äthylenbindung, von A. Horstmann[1]) als —6,4 festgestellt.

Tabelle VI.

	d	Molekular-Vol.	Differenz
Cyclobutan, C_4H_8	$^0/_4 = 0{,}7038$	79,06	—5,88
Cyclobuten, C_4H_6	$^0/_4 = 0{,}733$	73,18	
Cyclopentan, C_5H_{10}	$^0/_4 = 0{,}7635$	91,09	
Cyclopenten, C_5H_8	—	—	
Cyclohexan, C_6H_{12}	$^{19,5}/_4 = 0{,}7788$	107,16	—6,62
Cyclohexen, C_6H_{10}	$^{20}/_4 = 0{,}8102$	100,54	
Cycloheptan, C_7H_{14}	$^{20}/_0 = 0{,}8093$	120,31	—4,64
Cycloheptan, C_7H_{12}	$^{20}/_0 = 0{,}8245$	115,67	

Tabelle VII.

	t	d_4^t	n_D^t	Molekularrefraktion gefunden	Molekularrefraktion berechnet
Cyclobutan	0°	0,7038	1,37520	18,22[2])	18,41
Cyclopentan[3])	16,05°	0,7486	1,40855	23,095	23,015
Cyclohexan[4])	19,5°	0,7788	1,4266	27,67	27,62
Cycloheptan	—	—	—	—	32,22
Cyclooctan[5])	20°	0,835	1,45777	36,58	36,82
Cyclononan[6])	16°	0,7733	1,4328	42,36	41,61

1) Ber. 20, 766 (1887).

2) Meine Werte der Molekularrefraktion sind, wie es bei den zitierten Angaben anderer Autoren der Fall ist, mit den abgerundeten Atomgewichten berechnet.

3) Über die optischen Konstanten des Cyclopentans hat J. F. Eykman genaue Mitteilung gemacht (Chem. Weekblad 1906, Nr. 45). Da aber an dieser Stelle nur Angaben für die Strahlen des Wasserstoffspektrums angeführt sind, habe ich Herrn Prof. Eykman gebeten, mir seine Beobachtungen für Natriumlicht mitzuteilen. Herr Prof. Eykman hat die Güte gehabt, mir die in der Tabelle angeführten Werte zur Verfügung zu stellen. Diese Zahlen für Dichte und Brechungsindices sind korrigiert für Vakuum.

4) N. Zelinsky, Ber. 34, 2799 (1901).

5) Zur Ergänzung der Beschreibung des Cyclooctans habe ich den Brechungsindex bestimmt und zwar mit der zwischen 145,3° und 146,3° siedenden Fraktion A. [Ber. 40, 957 (1907)]. Auf diese beziehen sich auch die Dichteangaben der Tabelle.

6) N. Zelinsky, Ber. 40, 3277 (1907).

Die in der Tabelle VII mitgeteilten Brechungskonstanten lassen erkennen, daſs die Molekularrefraktionen von Cyclobutan und Cyclooctan mit den theoretisch berechneten hinlänglich übereinstimmen. Sie bestätigen somit den Satz von J. W. Brühl[1]), daſs die Ringschlieſsung keinen Einfluſs auf die Molekularrefraktion ausübt. Ein erhebliches Inkrement (0,75) ist nur für das sog. Cyclononan Zelinskys anzunehmen.

6. Butylen und Butan.

$$CH_3 . CH : CH . CH_3 ; \; CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$$

Um zum Vergleich mit den beschriebenen Versuchen bei Ringsubstanzen die Reduktion eines Bromids nach Gustavsons Methode[2]) und auch die Hydrierung nach Sabatier und Senderens in offener Kette zu studieren, wurde eine Quantität Pseudobutylendibromid (von Merck) zu Butylen reduziert und dieses in Kohlensäure-Äther-Gemisch kondensiert. Beim langsamen Entfernen des Butylens in einem Wasserstoffstrom zum Reduzieren mit Nickel blieb eine kleine Menge eines farblosen, etwas dickflüssigen Öles zurück. Dieses war bromfrei und zeigte einen Siedepunkt (nach Chapman-Jones)[3]) von 112° C. Leider war die Menge zum Analysieren nicht hinreichend.

Dieses Öl mag durch Kondensation zweier Moleküle von Butylen gebildet worden sein, vielleicht ein Tetramethylcyclobutan

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH — CH . CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ CH_3 . CH — CH . CH_3 \end{array}$$

oder ein ähnliches Produkt aus einem isomeren Dibromid.

A. Faworsky[4]) hat gezeigt, daſs unter den Brom- und Dibromderivaten der Paraffine beim Erhitzen Isomerisierung stattfindet, z. B.:

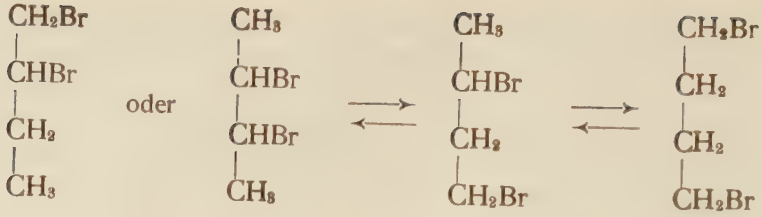
---

1) Ztschr. f. phys. Chem. 1, 307 (1887); 7, 18 (1891); J. pr. Chem. [2] 49, 201 (1894); Ber. 25, 1952 (1892); 27, 1065 (1894).

2) J. pr. Chem. [2] 36, 300 (1887).

3) J. C. S. 33, 175 (1878).; vergl. Schleiermacher, Ber. 24, 944 (1891).

4) Ann. 354, 325 (1907).



und das iso-Butylendibromid enthält demnach wahrscheinlich kleine Mengen isomerer Bromide. Es ist wohl möglich, dafs solch ein Gemisch beim Reduzieren kleine Quantitäten komplexer Kohlenwasserstoffe abgibt. Das verwendete Butendibromid siedete bei 148—158° C. bei 726 mm. Der Siedepunkt des Pseudobutylenbromids ist 156—159° C. unter 754,9 mm Druck[1]).

7. Aufspaltung des Cyclopropanringes.

Die Anwendungen der Hydrierungsmethode von P. Sabatier und J. B. Senderens in den Reihen des Cyclopentans[2]), Cyclohexans[3]) und Cyclooctans[4]) haben bisher gezeigt, dafs die Polymethylenringe unter den Bedingungen der Reduktion ganz beständig sind. Nur die Äthylenbindung, also der von zwei Kohlenstoffatomen gebildete Ring mit der gröfsten Spannung, wird angegriffen. Beim Äthylen selbst folgt die Hydrierung sehr leicht, schon beim gelinden Anwärmen des Nickels (auf 30—45°)[5]).

Wie im Vorausgehenden erwähnt worden ist, wird Cyclobutan bei der für die Darstellung von Cyclopentan und Cyclohexan geeigneten Temperatur (180°) weiter reduziert zum Butan.

Zwischen dem Cyclobutan und Äthylen steht das Trimethylen. Ich habe dieses nach der Methode von Sabatier und Senderens untersucht: es wird in der Tat zwar schwerer als Äthylen, aber noch leichter als Cyclobutan gesprengt. Schon bei 80° beginnt die Reduktion zum Propan, bei 120° verläuft sie schnell und glatt.

In der Reaktion mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zeigen demnach die verschiedenen Kohlenstoffringe eine charakteristische Abstufung.

---

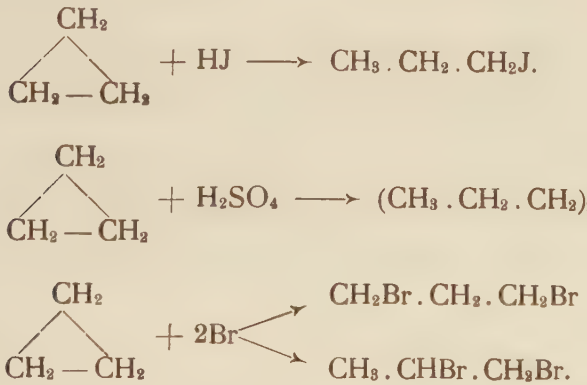
1) A. Wurtz, Ann. 144, 234 (1867).
2) J. F. Eykman, Chem. Weekblad, 1, 7 (1903); C. C. 1903, II, 989.
3) P. Sabatier und J. B. Senderens, Ann. ch. phys. [8] 4, 319 (1905).
4) R. Willstätter und H. Veraguth, Ber. 40, 957 (1907).
5) loc. cit. S. 340.

Die Reduktion von Trimethylen steht in Analogie zum Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen mehrere Kontaktsubstanzen.

Bekanntlich geht nach den Versuchen von S. Tanatar[1]) Cyclopropan bei 600° in Propylen über. Bei Berührung mit Platinschwarz beobachtete Tanatar[2]) aber auch bei gewöhnlicher Temperatur und schneller bei 100° Verwandlung des feuchten Trimethylens in das Isomere. W. Ipatiew und W. Huhn[3]) liefsen auf trocknes Trimethylen unter gewöhnlichem Druck Kontaktagenzien einwirken. In Gegenwart von Platinmohr fand bei 200° nur eine geringe, bei 315° erhebliche Isomerisation zu Propylen statt, ähnlich bei Anwendung von Aluminiumoxyd bei 370—385°.

Es scheint mir nicht notwendig, anzunehmen, dafs die Reduktion von trockenem Trimethylen (bei 80—120°) nach der Methode von Sabatier und Senderens als eine Folge von Kontaktisomerisation eintritt.

Viele analoge Ringspaltungen des Cyclopropanringes sind bekannt. So hat Freund[4]) gezeigt, dafs Cyclopropan mit Jodwasserstoffsäure in Propyljodid übergeht, mit Schwefelsäure in n-Propylsulfat, und mit Brom, etwas schwieriger, in Trimethylenbromid:



---

1) Ber. 29, 1297 (1896); 32, 702, 1965 (1899). — M. Berthelot, C. R. 129, 483 (1899); Ann. ch. phys. [7] 20, 27 (1900).

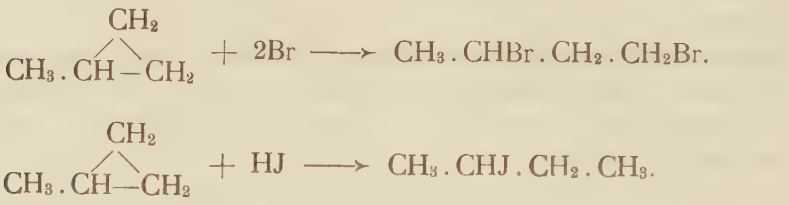
2) Ztschr. f. phys. Chem. 41, 735 (1902).

3) Ber. 36, 2014 (1903); in einer vorangehenden Arbeit [Ber. 35, 1057 (1902)] beschreibt W. Ipatiew die Isomerisation durch die Wirkung von Eisenspänen bei 100°.

4) J. pr. Chem. [2] 26, 367 (1882); M. 3, 626 (1882).

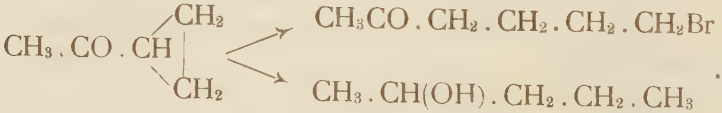
Gustavson[1]) hat gezeigt, dafs diese Reaktion von Brom bei Gegenwart einer kleinen Menge Bromwasserstoffsäure wesentlich energischer stattfindet.

Methylcyclopropan wird durch diese Reagentien ähnlich gespalten, unter Bildung entsprechender Butanderivate[2]):

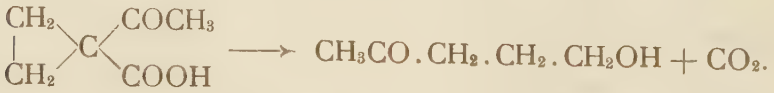


Von vielen Trimethylenderivaten werden auch Produkte mit offenen Ketten durch einfache Reaktionen erhalten: von Natriummalonester und Trimethylendicarbonsäure erhielt Perkin[3]) durch direkte Addition Butantetracarbonsäureester:

Acetyltrimethylen und rauchende Bromwasserstoffsäure ergeben Acetylpropylbromid[4]), während mit Natriumamalgam Methylpropylcarbinol gebildet wird:

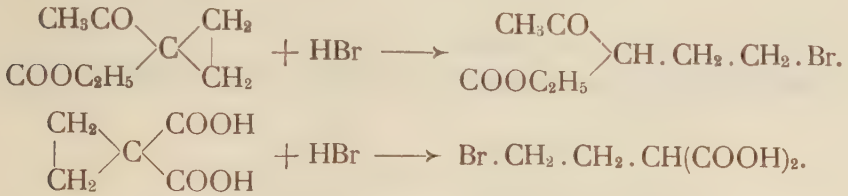


Ähnlich gibt Acetyltrimethylencarbonsäure beim Kochen mit Wasser, Acetopropylalkohol[5]):

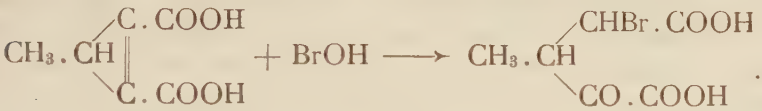


1) J. pr. Chem. [2] 62, 273 (1900).
2) N. J. Demjanow, Ber. 28, 21 (1895).
3) Bone und Perkin, J. C. S. 67, 108 (1895).
4) W. H. Perkin, Vortrag, Ber. 35, 2111 (1902).
5) Freer und Perkin, J. C. S. 51, 820 (1887).

Bromwasserstoffsäure zeigt hier dieselbe Tendenz, Additionsprodukte zu bilden unter Ringöffnung[1]) und Bildung von ω-Bromäthylacetessigester; aus Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure entsteht Bromäthylmalonsäure:



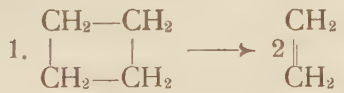
Feist[2]) hat gezeigt, dafs Methylcyclopropendicarbonsäure beim Erhitzen mit Bromwasser Oxalylbrombuttersäure liefert:



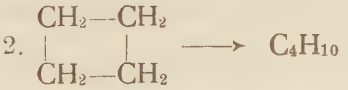
Unter Berücksichtigung dieser und vieler anderer Fälle von Ringöffnung folgert A. Kotz[3]), dafs die Stabilität des Trimethylenringes bei Gegenwart einer Alkyl- oder einer Acylgruppe vermindert, und durch eine Carboxylgruppe gesteigert wird. Mit Ausnahme von Trimethylen-1,1-dicarbonsäure zeichnen sich die Polycarbonsäuren der Gruppe durch ihre grofse Stabilität aus.

8. Aufspaltung des Cyclobutanringes.

Der freiwillige Ringzerfall von Kohlenwasserstoffen der Cyclobutanreihe ist in folgenden Fällen beobachtet worden:

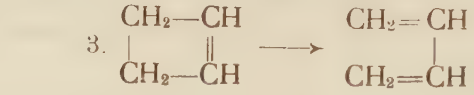


beim Erhitzen von cyclobutancarbonsaurem Calcium[4])



1) Freer und Perkin, J. C. S. 51, 820 (1887).
2) Ber. 26, 750, 759 (1893).
3) J. pr. Chem. [2] 68, 174 (1903).
4) Perkin und Colman, J. C. S. 51, 228 (1887).

durch Reduktion bei Gegenwart von Nickel über 180° (s. experimenteller Teil).



a) beim Erhitzen des Dibromids mit Chinolin[1]),
b) beim Erhitzen von Cyclobutylaminphosphat (s. experim. Teil).

beim Erhitzen von Bromcyclobuten mit Kali[2]).

In allen diesen Fällen handelt es sich um die Unbeständigkeit des Ringes bei höheren Temperaturen. Einer anderen Art von Aufspaltung, nämlich durch Einwirkung von Brom bei gewöhnlicher Temperatur, begegne ich bei den Cyclobutenhalogeniden. Gegen Brom allein ist 1,2-Dibromcyclobutan sehr widerstandsfähig bis zu hohen Temperaturen. Jod, Sonnenlicht sind ganz ohne Einfluſs. Wenn man aber Brom mit Eisenpulver einwirken läſst, so findet eine stürmische Reaktion statt und zwar fast quantitativ Addition zu einem Tetrabrombutan.

Bei der Bromierung von Terpenen zur Überführung in die zugehörigen Benzolderivate haben A. v. Baeyer und V. Villiger[3]) das Jod dem Eisen überlegen gefunden. Bei den Cyclobutenhalogeniden ist es anders; das Jod wirkt hier nur, wenn es dem Molekül einverleibt ist. Cyclobutenjodid reagiert nämlich auch ohne Eisen augenblicklich mit Brom und gibt gleichfalls Tetrabrombutan.

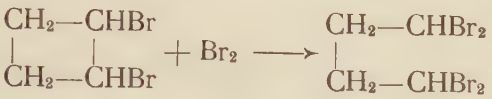
Einen groſsen Unterschied finde ich zwischen Eisenpulver und dem sonst angewendeten Eisendraht, der hier fast wirkungslos war und nur, wenn die Reaktion noch durch Sonnenstrahlen unterstützt wurde, das Brom zu träger Einwirkung zu bringen vermochte. Bromierungen unter Anwendung von Eisendraht haben bekanntlich V. Meyer und F. Müller[4]) in der Fettreihe untersucht; sie fanden,

---

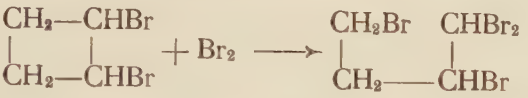
1) Willstätter und v. Schmädel, Ber. 38, 1997 (1905).
2) loc. cit. 1999.
3) Ber. 31, 1401, 2067 (1898); 32, 2429 (1899).
4) Ber. 24, 4247 (1891); J. pr. Chem. [2] 46, 161 (1892); A. Kronstein, Ber. 24, 4245 (1891); V. Meyer und P. Petrenko-Kritschenko, Ber. 25, 3304 (1892); A. D. Herzfelder, Ber. 26, 1257, 2432 (1893).

dafs in den Kohlenwasserstoffketten an jedes Atom ein Atom Brom tritt. Bei dem 1,2-Dibromcyclobutan ist dieser Reaktionsverlauf, der zum 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutan führen würde, leider nicht zu beobachten.

Das erhaltene Tetrabrombutan ist noch nicht bekannt. Für seine Konstitution sind zwei Annahmen möglich; die Sprengung des Ringes erfolgt entweder an den beiden substituierten Methylengruppen, also in 1 und 2:

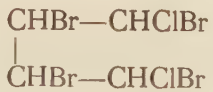


oder das Brom tritt an die Kohlenstoffatome 1 und 4:



Eine dritte Möglichkeit, Addition an die beiden CH_2-Gruppen, kommt nicht in Betracht, weil so das wohlbekannte Butadiëntetrabromid entstehen würde.

Eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln kann ich vorläufig nicht geben, aber die bisherigen Beobachtungen zugunsten von Schema I, wonach in dem Reaktionsprodukt das Bromid des Succindialdehyds vorliegt. Die Reaktion des Cyclobutenjodids ohne Eisen ist nur so zu verstehen, das man annimmt, die augenblicklich erfolgende Verdrängung der Jodatome durch Brom leite an den halogentragenden Kohlenstoffatomen die Reaktion ein. Auch das Verhalten des Cyclobutenchlorids stimmt besser zu dieser Annahme. Bei seiner Umsetzung mit Brom entsteht (neben Dichlordibrombutan und Dichlortribrombutan), ein Dichlortetrabrombutan, das durch die Formel

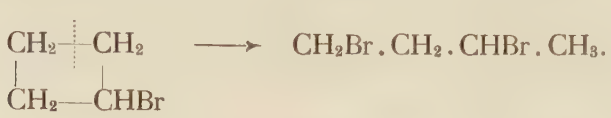


zu interpretieren ist, während nach dem zweiten Schema der Ringöffnung höchstens die Substitution zu einer Tribromverbindung möglich wäre.

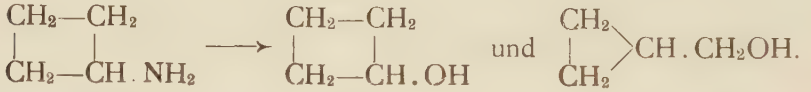
Früher hatte Perkin[1]) gefunden, dafs bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das aus Cyclobutylamin mit

1) J. C. S. 65, 961 (1894).

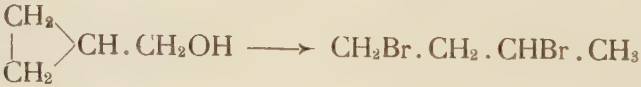
salpetriger Säure erhaltene Cyclobutanol neben etwas Bromcyclobutan hauptsächlich das 1,3-Dibrombutan entstehe. Perkin betrachtete diese Reaktion als eine Sprengung des Tetramethylenringes:



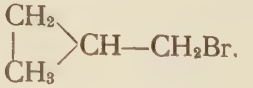
Vor kurzem hat jedoch Demjanow[1]) gezeigt, dafs durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Cyclobutylaminchlorhydrat neben Cyclobutanol durch Isomerisation der Trimethylencarbinol entsteht:



Ferner hat Demjanow[2]) gefunden, dafs bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Trimethylencarbinol sich dasselbe 1,3-Dibrombutan bildet:



Man könnte daraus schliefsen, dafs in den Versuchen Perkins das Dibrombutan aus schon vorher im Cyclobutanol enthaltenem Trimethylencarbinol entstanden sei. Aber in jüngster Zeit hat Demjanow[3]) gezeigt, dafs auch das bei vorsichtiger Behandlung von reinem Cyclobutanol mit Bromwasserstoff gebildete Bromid C_4H_7Br nicht Bromcyclobutan ist, sondern dafs es wahrscheinlich der Formel entspricht:

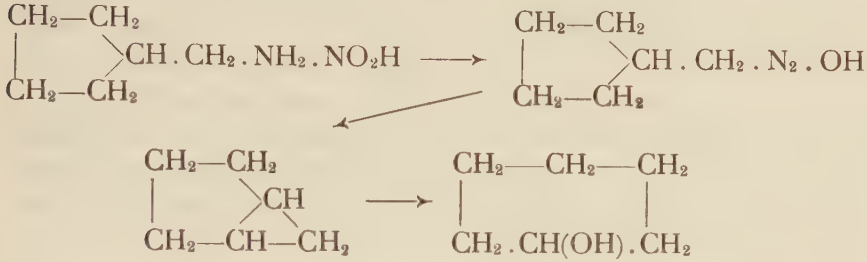


Mit diesen Ausnahmen scheint der Cyclobutanring stabiler zu sein als der Cyclopropanring, was auch mit der v. Baeyerschen Spannungstheorie übereinstimmt.

1) Ber. 40, 4962 (1907).
2) J. Russ. Phys.-chem. Ges. 39, 1901 (1907).
3) Ber. 41, 43 (1908).

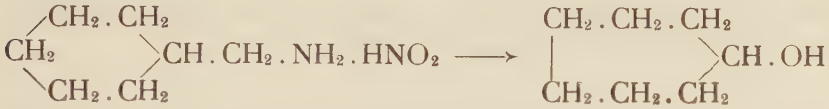
Hier sei die sehr interessanten Untersuchungen von Demjanow[1]) und von Wallach[2]) über Ringerweiterung carbocyclischer Systeme zu erwähnen. Diese haben gezeigt, dafs die alicyclischen primären Amine stabile Nitrite geben, und dafs beim Kochen dieser Cyclomethylaminnitrite mit Wasser, der Alkohol des nächsthöheren Ringes sowie ein Kohlenwasserstoff und der, dem Amin entsprechende Alkohol, erhalten werden. So erhält man aus Cyclopentylmethylamin das Cyclohexanol.

Demjanow und Wallach erklären die Ringerweiterung durch die Bildung und darauffolgende Sprengung eines dreigliedrigen Ringes:

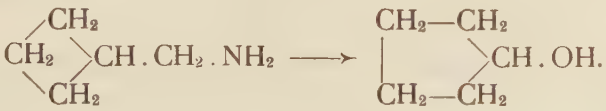


Ähnlicherweise wird Cycloheptanon aus Cyclohexanon und Cyclooctanon aus Cycloheptanon erhalten.

N. Demjanow[3]) hat ebenso gezeigt, dafs durch Erhitzen des Nitrit des Cyclohexylmethylamin, Suberyl-Alkohol erhalten wird:

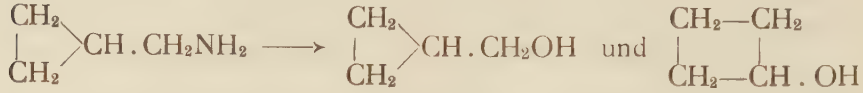


und dafs das Nitrit des ω-Aminomethylcyclobutan[4]) beim Erhitzen Cyclopentanol liefert:



1) ibid. 35, 26 (1903); 36, 166 (1904); 37, 621 (1905); Ber. 40, 4393 (1907).
2) Ann. 353, 318 (1907).
3) J. Russ. Phys.-chem. Ges. 36, 166 (1904); C. C. 1904, I. 1214.
4) N. Demjanow und S. N. Luschnikoff, ibid. 35, 26 (1903); C. C. 1903, I. 828.

Ähnlich geht nach Demjanow[1]) das Trimethylenmethylamin teilweise in Cyclobutanol über:



während N. M. Kishner[2]) zeigte, dafs bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyclopropylamin eine Aufspaltung des Ringes stattfindet und Allylalkohol sich bildet:

Ferner hat Demjanow[3]) gefunden, dafs bei der Einwirkung der Bromwasserstoffsäure auf Cyclobutylcarbinol Ringerweiterung stattfindet und wahrscheinlich über dem bicyclischen Kohlenwasserstoff vor sich geht. Das Bromid, mit Zinkpalladium und Bromwasserstoffsäure reduziert, gibt Cyclopentan:

An andere von Hantzsch[4]) beschriebene Ringerweiterungsfälle, wie die Überführung der Pentamethylenderivate in Benzol und Pyridinderivate, soll hier nur erinnert werden.

II. Kapitel.

Bromderivate des Butans.

1. Butadiëntetrabromid.

$CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br.$

Bei der Destillation des Cyclobutylaminphosphats war in dem Produkt kein Cyclobuten, sondern nur Butadiën zu bemerken. Dies wurde in kaltem Chloroform aufgelöst und mit Brom titriert.

---

1) ibid. 37, 621 (1905); Ber. 40, 4393 (1907).
2) J. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 304 (1905); C. C. 1905, I. 1703.
3) Ber. 40, 4960 (1907).
4) Ber. 22, 1238, 2827 (1889).

Beim ersten Versuch wurde ein Überschufs von Brom zugegeben und die zwei Formen von Butadiëntetrabromid[1]) erhalten. Als Hauptprodukt entsteht das aus Alkohol in weifsen Nadeln Kristallisierende, vom Schmp. 118—119°. Eine kleinere Menge der niedriger schmelzenden Form wurde durch Trennung mit Petroläther nach Ciamician[2]) erhalten; sie kristallisierte aus Petroläther in dicken Prismen vom Schmp. 39—40° C.

2. Butadiëndibromid.

$CH_2Br.CH{=}CH.CH_2Br.$

Ein zweiter Versuch mit Cyclobutylaminphosphat wurde unter Verwendung von kristallisiertem Phosphat gemacht. Auch in diesem Falle war kein Cyclobuten oder nur Spuren davon nachzuweisen.

Das Butadiën wurde mit Brom in Chloroform titriert, und zwar mit einer zur Erzeugung einer stehenbleibenden Bromfarbe gerade hinreichenden Menge. Durch Verdampfen des Chloroform wurde das von Griner[3]) und Thiele[4]) beschriebene Butadiëndibromid in sechsseitigen farblosen Tafeln vom Schmp. 52—53° erhalten.

3. 1-Brombutadiën.

$CHBr{=}CH.CH{=}CH_2.$

Die Reduktion des hochschmelzenden Tetrabrombutan mit Zinkstaub und Alkohol nach Thiele[5]) gibt eine fast quantitative Ausbeute an Butadiën. Beim Überführen dieses in Dibromid wie oben beschrieben, erhielt ich in Übereinstimmung mit Thiele das feste Bromid vom Schmp. 52—53°. Dieses kristallisierte sofort beim Kühlen der konzentrierten Chloroformlösung; daneben wurden nur Spuren von Öl erhalten.

1,4-Butadiëndibromid wird beim Destillieren mit gepulvertem Ätzkali unter Abspaltung von einem Molekül Bromwasserstoff zersetzt. Etwas Acetylen tritt auf und als Hauptprodukt destilliert eine flüchtige, farblose Flüssigkeit, die nach ihrem Verhalten 1-Brombutadiën

---

1) Vgl. Henninger, Ber. 6, 70 (1873); Ciamician und Magnaghi, Ber. 19, 569 (1886).

2) loc. cit.

3) C. R. 116, 724 (1893); 117, 553 (1894).

4) Ann. 308, 333 (1899).

5) Ann. 308, 337 (1899).

ist. Es siedet unzersetzt bei 91° C. unter 715 mm Druck. Mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln läfst es sich vermischen und es polymerisiert sehr leicht beim Stehen.

4. 1,1,2,3,4-Pentabrombutan.

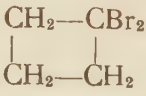
$CHBr_2 . CHBr . CHBr . CH_2Br.$

In Gegenwart von einem kleinen Überschufs von Brom verbindet sich das Brombutadiën mit vier Atomen Brom zu Pentabrombutan. Zuerst wurde dieses als ein schweres, farbloses Öl vom spezifischen Gewicht $d^0_4 = 2{,}781$, und bei 168—170° unter 10 mm Druck siedend, erhalten; beim Stehen jedoch teilte es sich in zwei kristallinische Formen, bei 108° resp. 58° C. schmelzend.

III. Kapitel.

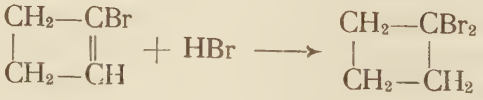
Bromsubstitutionsprodukte des Cyclobutans.

1. 1,1-Dibromcyclobutan.



Aus Cyclobutendibromid entsteht beim Erhitzen mit pulverförmigem Ätzkali Δ^1-Bromcyclobuten. Seine Konstitution folgt nach Willstätter und v. Schmädel[1]) aus der Oxydation zu Bernsteinsäure.

Aus dem ungesättigten Bromid erhielt ich mit Bromwasserstoff (diese Behandlung verträgt also der Ring) das 1,1-Dibromcyclobutan.



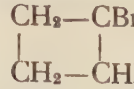
Es ist schon von N. M. Kishner[2]) als Zwischenprodukt bei der Bildung von Cyclobutanon aus Bromcyclobutancarbonsäureamid erhalten worden.

---

1) Ber. 38, 1994 (1905).

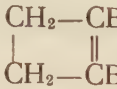
2) J. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 106 (1905); C. C. 1905, I, 1220.

2. 1,1,2-Tribromcyclobutan.

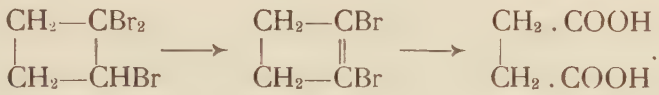


Das Δ^1-Bromcyclobuten verbindet sich leicht in Chloroformlösung unter Wärmeentbindung mit zwei Atomen Brom, zu einem Tribromcyclobutan. Es bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit von angenehmem, kampferartigem Geruch. Siedepunkt 109—110° unter 19—20 mm Druck (Quecks. i. D.). $D^0_4 = 2{,}374$.

3. Δ^1-1,2-Dibromcyclobuten.

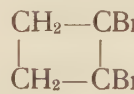


Bei erneuter Behandlung mit Kali liefert das 1,1,2-Tribromcyclobutan ein Dibromcyclobuten, das sich auch mit Permanganat zu Bernsteinsäure oxydieren läfst, also die Δ^1-Verbindung:

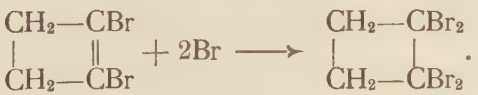


Es siedet bei 155—156°, und zeichnet sich dadurch aus, dafs es sich leicht polymerisiert.

4. 1,1,2,2-Tetrabromcyclobutan.



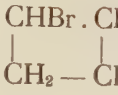
Mit Brom vereinigt sich das Dibromcyclobuten glatt zu einem prächtig kristallisierenden Tetrabromcyclobutan:



Dieses zeigt ein ganz anderes Verhalten gegen Brom und Eisenpulver als die Dihalogencyclobutane. Es reagiert unter Entbindung von ungefähr der theoretischen Menge von Bromwasserstoff. Es wird also anscheinend einfach substituiert und zwar liefert es ein

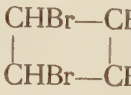
öliges Pentabromderivat und eine in charakteristischen rhombischen Tafeln kristallisierende Hexabromverbindung.

5. 1,1,2,2,3-Pentabromcyclobutan.

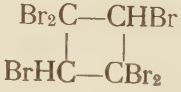


Das Pentabromcyclobutan wurde vom Hexabromid durch Auskristallisieren der Hexabromverbindung und dann durch Wasserdampfdestillation und darauffolgende wiederholte Destillation im Vacuum getrennt. Es bildet ein schweres, farbloses, terpenähnlich riechendes Öl vom Siedepunkt 175°—185° unter 19 mm Druck.

6. 1,1,2,2,3,4-Hexabromcyclobutan.



Diese Hexabromverbindung ist bereits bekannt. A. Sabanejew[1]) hat sie schon im Jahre 1873 beim Einleiten von Acetylen in siedendes Brom erhalten; er hat die Zusammensetzung und das Molekulargewicht bestimmt und das Bromid als ein Cyclobutanderivat von der Formel



angesprochen. Sabanejew vermutet, dafs es durch Polymerisation von Bromacetylen und weitere Bromaufnahme entstehe.

Eine andere Erklärung für diese (übrigens nur in untergeordneter Menge erfolgende) Bildung des kristallisierenden Bromids geben A. A. Noyes und C. W. Tucker[2]). Sie zeigen, dafs die Verbindung nicht aus reinem Acetylen erhalten wird, sondern nur, wenn das Gas aus Acetylenkupfer unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs entbunden wird. Noyes und Tucker nehmen darum als Zwischenprodukt Di-

---

1) Ann. 178, 109 (1875); J. Russ. Phys.-chem. Ges. 1869 [1] 1; Ber. 22, Ref. 249 (1889).

2) Amer. Ch. J. 19, 123 (1897).

acetylen an, und sie halten das Bromid für dessen Hexabromadditionsprodukt von der Formel:

$$CHBr_2 . CBr_2 . CBr{=}CHBr.$$

Diese Schlufsfolgerung ist indessen nicht zwingend. Es scheint mir nicht möglich zu sein, die Bildung eines solchen Hexabrombutens aus diesem Tetrabromcyclobutan zu interpretieren, wie man auch eine Aufsprengung des Ringes annehmen mag, sei es zu

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CBr_3 \\ | \\ CH_2{-}CBr_3 \end{array} \quad \text{oder zu} \quad \begin{array}{l} CH_2Br \quad CBr_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2{-}{-}CBr_2 \end{array}.$$

Ich halte daher für das Bromid folgende geänderte Formel eines Hexabromcyclobutans für wahrscheinlicher:

$$\begin{array}{l} CHBr{-}CBr_2 \\ | \qquad | \\ CHBr{-}CBr_2 \end{array}.$$

Gegen Brom ist diese Verbindung indifferent.

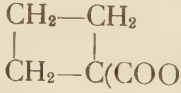
Experimenteller Teil.

Die Darstellung von Cyclobutendibromid, welches als Ausgangsmaterial für diese Versuche diente, bedingt zahlreiche Operationen, von denen manche schwierig und langwierig sind. Es erschien deshalb angemessen, die Methoden, durch welche dieses Material erhalten wurde, ausführlicher zu beschreiben. Die angegebenen Ausbeuten wurden bei einmaliger Ausführung des Prozesses erhalten und sind verbesserungsfähig.

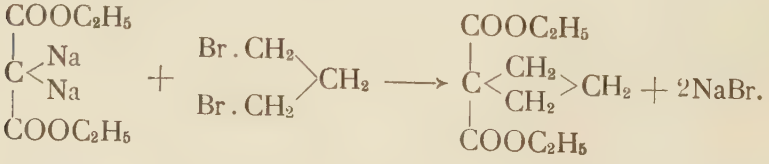
I. Teil.

Ausgangsmaterial.

1. Cyclobutandicarbonsäureester.

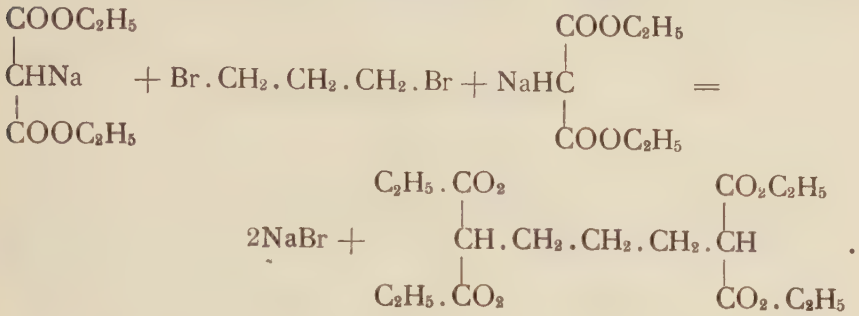


Perkin[1]) erhielt aus Malonester und Trimethylenbromid Cyclobutandicarbonsäureester:



1) J. C. S. 51, 1 (1887); 61, 36 (1893); 65, 950 (1894).

Er fand ferner, dafs bei Anwendung von 2 Molekülen Mononatriummalonester auf ein Molekül Bromid das Hauptprodukt aus Pentantetracarbonsäureester bestand[1])



Selbst bei den der Bildung von Cyclobutandicarbonsäureester günstigsten Gewichtsverhältnissen wird eine gewisse Menge Pentanderivat erhalten.

Um den Cyclobutandicarbonsäureester und unverändertes Ausgangsmaterial vom Pentantetracarbonsäureester zu befreien, wird das ganze Produkt im Wasserdampfstrome destilliert, wobei als Rückstand ein schweres dunkelgefärbtes Öl, hauptsächlich aus Pentantetracarbonsäureester bestehend, hinterbleibt.

Das Destillat wird zwei- bis dreimal mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Nach Verdunstung des Äthers wird das resultierende Öl sorgfältig fraktioniert und der zwischen 180°—240° C. übergehende Teil besonders aufgefangen. In dieser Weise wurden 3030 g Trimethylenbromid und 2400 g Malonester in 10 Teilen von je 303 g und 240 g der beiden Substanzen aufgearbeitet. Dieselben wurden gemischt und langsam unter Schütteln zu einer kalten Lösung von 69 g Natrium in 700 g absolutem Alkohol zugefügt. Nach einstündigem Erhitzen im Wasserbade war die Reaktion gewöhnlich beendigt, was durch die neutrale Reaktion der Flüssigkeit angezeigt wurde.

Dieses Material ergab ungefähr zwei Liter Öl von dem ätherischen Auszug, und dieser, nach der Destillation, 1660 g Hauptfraktion; unter 180° wurden 35 g eines Öls erhalten, welches hauptsächlich aus Trimethylenbromid (Sdp. 165°) bestand.

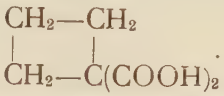
---

1) Ber. 18, 3246 (1885).

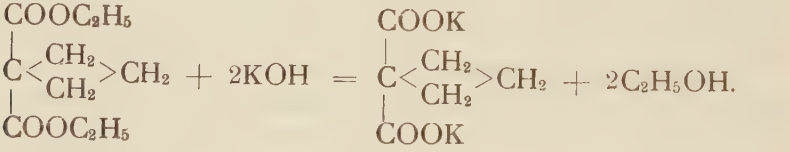
Der reine Cyclobutandicarbonsäureester siedet nach Perkin[1]) bei 220—221° (720 mm). $D^{15}/_{15} = 1{,}04817$.

Ein Teil des Rohöls wurde ohne vorherige Wasserdampfdestillation fraktioniert; es wurde aber gefunden, dafs nicht aller Pentantetracarbonsäureester eliminiert werden konnte.

2. Cyclobutandicarbonsäure.



Der Cyclobutandicarbonsäureester wurde in zwei Portionen nach Perkin[2]) verseift, indem für je 650 g Kali, in 2500 ccm Alkohol aufgelöst, angewandt wurden. Die Verseifung erfolgt unter bedeutender Wärmeentwicklung, während das Produkt zu einer beinahe festen Masse erstarrt.



Nach 2—3 Stunden langem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol soweit wie möglich abdestilliert, das zurückbleibende Kaliumsalz in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft, um allen Alkohol zu beseitigen, wonach das trockne Kaliumsalz als eine hellbraune Masse von strahliger Struktur zurückblieb.

Um aus diesem die freie Säure zu erhalten, versetzte Perkin[3]) die wässerige, alkoholfreie Lösung mit Schwefelsäure und zog die Dicarbonsäure mit Äther aus. Anstatt dessen wandte ich die Arbeitsweise von W. v. Schmaedel[4]) an. Das Kaliumsalz wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst und ein geringer Überschufs von konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde dann im Vacuum verdunstet und die ersten festen Ausscheidungen, hauptsächlich aus Kaliumchlorid bestehend, wurden mit Äther ausgeschüttelt, um anhängende Dicarbonsäure zu beseitigen. Die späteren

1) J. C. S. 51, 3 (1887).
2) Ber. 16, 1793 (1883); J. C. S. 57, 4 (1890).
3) J. C. S. 51, 4 (1887); 61, 40 (1892).
4) Inaug.-Diss. München 1905 S. 33.

Ausscheidungen waren fast reine Dicarbonsäure und wurden ohne weitere Reinigung in Monocarbonsäure umgewandelt.

3. Cyclobutancarbonsäure.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH.COOH \end{array}$$

Die Dicarbonsäure wurde dann in einem gewöhnlichen Destillierkolben erhitzt und so durch Kohlensäureabspaltung in Monocarbonsäure[1]) verwandelt. Nach mehreren Fraktionierungen wurden 333 g Monocarbonsäure erhalten (Sdp. 185—205°), d. i. 38% der Theorie.

4. Cyclobutancarbonsäurechlorid.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH.COCl \end{array}$$

Perkin und Sinclair[2]) erhielten das Chlorid bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Monocarbonsäure. Die von Hans Meyer[3]) ausgearbeitete Methode der Darstellung von Säurechloriden mit Hilfe von Thionylchlorid wurde für Cyclobutanmonocarbonsäure von W. v. Schmaedel[4]) versucht, gab aber kein besseres Resultat als diejenige mit Phosphortrichlorid, welches infolgedessen hier angewandt wurde.

100 g Monocarbonsäure wurden mit 60 g Phosphortrichlorid im Ölbade am Rückflufskühler erhitzt; die Reaktion beginnt bei 50° und verläuft ruhig unter fortwährender Entwicklung von Salzsäure. Die Flüssigkeit ist zuerst klar und farblos, wird aber später milchig und braun. Die Temperatur wurde für 3/4 Stunde auf dem Siedepunkt erhalten (137°—145° im Bad) und der Kolben dann in Eiswasser gekühlt, um die phosphorige Säure zum Erstarren zu bringen. Das Produkt wurde sorgfältig hiervon abgegossen, der Rückstand mehrmals mit Äther gewaschen und der ätherische Auszug abgedunstet. Das Chlorid wurde hierauf fraktioniert, während welcher Operation sich viel Kohle abschied und langsam HCl entwickelte. Die Destillation wurde im Ölbade und nicht auf der freien Flamme vorgenommen.

---

1) W. H. Perkin, J. C. S. 61, 40 (1892).
2) J. C. S. 61, 40 (1892).
3) C. C. 1901, II, 527, 1118; M. 22, 415, 417 (1901).
4) Inaug.-Diss. München 1905 S. 34.

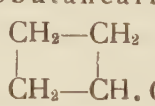
Sobald die Temperatur 135° C. erreichte, trat plötzliche Verkohlung der ganzen Masse ein unter bedeutender Entwicklung von HCl. Der Grund für diese unerwartete Erscheinung mag wohl darin zu suchen sein, dafs die Temperatur während der Bildung des Chlorides eine zu hohe und das Chlorid infolgedessen unrein war.

Der Rückstand im Kolben wurde beim Abkühlen fest und war in Alkohol nur wenig löslich; ebenso verhielten sich Benzol und Xylol; er bestand hauptsächlich aus Kohlenstoff. Die Lösung in Xylol war dunkelbraun und konnte durch Kochen mit Thierkohle nicht entfärbt werden. Es wurde bei der Verdunstung des Xylols nichts Kristallisierbares erhalten.

Die während der Destillation des Chlorides entwickelte Salzsäure wurde in Wasser aufgefangen, durch Natriumcarbonat neutralisiert und das Kochsalz gewogen. Dies ergab 35 g, entsprechend 70 g Chlorid.

Im ganzen wurden 346 g Monocarbonsäure (14 g von Herrn Prof. Willstätter) in Chlorid verwandelt und ergaben 201 g, d. i. 49% der Theorie.

5. Cyclobutancarbonsäureamid.



Perkin jun.[1]) erhielt diese Verbindung, indem er das Chlorid langsam in konzentriertes wässeriges Ammoniak eintrug.

Da die Anwesenheit von Wasser bei dieser Reaktion leicht eine Zurückbildung von Monocarbonsäure aus dem Chlorid herbeiführen könnte, so wurde letzteres in 15—20 Vol. getrocknetem Äther aufgelöst und ein Strom trocknes Ammoniakgas durch die Lösung, die in Eiswasser stand, geleitet[2]). Die Reaktion ist beendigt, wenn keine weitere Ausscheidung von Amid und Salmiak mehr erfolgt und die Flüssigkeit nach 12stündigem Stehen noch deutlich nach Ammoniak riecht.

Diese Umwandlung des Chlorides (201 g) wurde in fünf Portionen von je 40 g vorgenommen; das Einleiten von Ammoniak nahm für diese Menge 4—5 Stunden in Anspruch.

Das trockne Gemisch von Salmiak und Amid wird mit heifsem Chloroform behandelt, in welchem das Amid spielend löslich ist, und

1) J. C. S. 65, 958 (1894).

2) Vgl. W. v. Schmaedel, Inaug.-Diss. München 1905 S. 36.

aus dem es in weifsen Blättchen vom Schmp. 142° C. erhalten wurde. Die Rohausbeute betrug 127,5 g, d. i. 75% der Theorie.

Um das Amid weiter zu reinigen, wurden kleine Proben aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert, mit dem folgenden Resultate:

Rohamid vom Schmp. 142° C. aus

1. Chloroform zeigte Schmp. 146° C.,
2. Aceton zeigte Schmp. 150,5° C.,
3. Benzol zeigte Schmp. 146° C.

Der Schmelzpunkt des reinen Amids war 153° C.

Es wurde deshalb Aceton in der späteren Reinigung des Rohamids angewendet.

Die Löslichkeit wurde während der Kristallisation annähernd festgestellt; zwei Versuche gaben das folgende Resultat:

Löslichkeit des Amids in Aceton

bei 50° C. I. 17,4%, II. 17,8%,
bei 15° C. I. 7,2%, II. 7,9%.

Das Amid verflüchtigt langsam schon bei 50° C.[1]).

Es liegt mir hier ob, Herrn Prof. Dr. R. Willstätter meinen herzlichsten Dank für die Güte auszusprechen, mit der er mir für diese Arbeit eine bedeutende Menge Cyclobutancarbonsäureamid zur Verfügung stellte. Ohne dieses Material würden die interessantesten Ergebnisse dieser Arbeit vollkommen unerreichbar gewesen sein.

Aus 437 g Rohamid erhielt ich 228,5 g Amid vom Schmp. 147° bis 148° C. und 169 g Salmiak.

356 g (127,5 + 228,5) Rohamid vom Schmp. 147—148° C. ergaben 290 g reines Amid vom Schmp. 152—153° C.

Dieses wurde alles in Cyclobutylamin übergeführt, 50 g in das Phosphat und 240 g in das Chlorhydrat.

6. Cyclobutylaminchlorhydrat.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH.NH_2.HCl \end{array}.$$

Die Umwandlung des Amids in Amin wurde nach der Methode von A. W. v. Hofmann[2]) ausgeführt. In der Anwendung dieser

1) Vgl. Perkin, J. C. S. 65, 959 [1894].
2) Ber. 14, 2725, (1881); Ber. 15, 497, 752, 762 (1882).

Methode zum Abbau von Cyclobutancarbonsäureamid macht Perkin[1]) auf die Notwendigkeit, nur vollkommen reines Amid anzuwenden, aufmerksam.

Das Amid wurde in Quantitäten von 5—10 g mit nach der Angabe von Graebe[2]) dargestellter Natriumhypochloridlösung behandelt. Sobald die Reaktion beendigt war, wurde jede Quantität im Dampfstrom destilliert und das Amin durch Titrierung mit Salzsäure bestimmt.

Um die günstigsten Bedingungen festzustellen, wurde die Menge von Amid und die Dauer der Erhitzung geändert, mit den folgenden Resultaten:

Gewicht des Amids	Erhitzungsdauer	Salzsäure ccm
2,5 g	5 Min.	22,0, N—HCl
2,5 „	5 „	22,4 „
2,5 „	15 „	22,1 „
2,5 „	15 „	20,5 „
5,0 „	5 „	21,8, 2N—HCl
5,0 „	5 „	22,3 „
5,0 „	5 „	22,4 „
5,0 „	15 „	21,8 „
5,0 „	15 „	21,7 „
10,0 „	5 „	45,3 „
10,0 „	5 „	44,4 „
10,0 „	5 „	44,9 „
10,0 „	5 „	45,2 „
10,0 „	15 „	43,2 „

In der Ausbeute zeigt sich nur ein sehr geringer Unterschied, aber es bietet keinen besonderen Vorteil, die Erhitzung länger als fünf Minuten fortzusetzen.

Aus 240 g Amid erhielt ich 228 g Chlorhydrat, d. i. 89% der Theorie. Freund und Gudeman[3]), welche Amid vom Schmp. 138° anwendeten, erhielten nur 8% Ausbeute.

1) J. C. S. 65, 950 (1894).
2) Ber. 35, 2753 (1902).
3) Vgl. Perkin, J. C. S. 65, 959 (1894).

7. Cyclobutylaminphosphat.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ |\quad\quad| \\ CH_2—CH.NH_2.H_3PO_4 \end{array}.$$

Das Phosphat wird durch Neutralisieren der Lösung des Amins mit Phosphorsäure erhalten, und zwar tritt die Neutralisation der Säure bei Anwendung von Phenolphthalein mit 2 Mol. Cyclobutylamin ein. Die Lösung verliert beim Eindunsten viel Base, selbst stark saure Phosphatlösungen erleiden erheblich Dissoziation. Schön kristallisiert erhält man nur das primäre[1]) Phosphat, das sich aus einer konzentrierten, stark sauren Lösung in Nadeln ausscheidet und durch Auflösen in sehr wenig Wasser und Versetzen mit Alkohol reinigen läfst. Es wird so in kurzen Prismen gefällt, die bei 177 bis 179° schmelzen. Im Vacuumexsiccator zeigen sie nur unbeträchtliche Gewichtsminderung.

0,2911 g Substanz gab 0,1940 g $Mg_2P_2O_7$.

$C_4H_9N.H_3PO_4$. Ber.: $H_3PO_4 = 57{,}99$. Gef.: $H_3PO_4 = 58{,}48$.

Konzentration der Phosphatlösung.

Die Menge der durch Eindunsten der Phosphatlösung freigewordenen Base wurde in den folgenden Versuchen bestimmt:

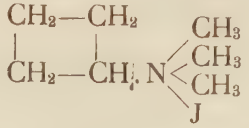
I. 20 g Amid wurden in Amin verwandelt und die Lösung des letzteren durch 67 ccm 3-N. H_3PO_4 neutralisiert; dies entspricht dem Salze $(C_4H_7.NH_2)_2H_3PO_4$. Die durch das Eindunsten freigewordene Base wurde aufgesammelt und mit 2N. HCl neutralisiert; sie erforderte 23 ccm entsprechend 3,27 g Base. Die aus 20 g Amid mit 85% Ausbeute erhaltene Base wog 14,87 g, der Verlust an Base von der Lösung beträgt deshalb 22%.

II. 25 g Aminchlorhydrat wurden mit überschüssiger Kalilauge versetzt, die Base mit Wasserdampf übergetrieben und mit 167 ccm 3-N. H_3PO_4 gemischt. Dies entspricht dem einbasischen Salze $C_4H_7.NH_2.H_3PO_4$. Die beim Konzentrieren freigewordene Base neutralisiert 4,6 ccm N. HCl, welches 0,33 g Base entspricht, i. e. 2% des Ganzen.

---

1) In den zitierten Untersuchungen von Harries werden stets die sekundären Salze isoliert und als saure Phosphate bezeichnet.

8. Cyclobutyltrimethylammoniumjodid.



Da die Destillation von Cyclobutylaminphosphat nach der Methode von Harries[1]) gar kein Cyclobuten ergab, so mufste dieser Kohlenwasserstoff durch die viel langwierigere Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. v. Hofmann[2]) dargestellt werden. Diese Methode ist von Willstätter[3]) zur Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus Cycloheptylamin, und von Willstätter und v. Schmädel[4]) für die Umwandlung von Cyclobutylamin in Cyclobuten angewandt worden.

228 g Cyclobutylaminchlorhydrat wurden zur Darstellung des Quaternärjodids in Quantitäten von je 50 –75 g verbraucht. In jedem Falle wurde das Aminsalz in der 4 –5fachen Gewichtsmenge Holzgeist aufgelöst, ein Äquivalent KOH (in 22—25% methylalkoholischer Lösung) zugesetzt, und dann langsam, während eines Zeitraumes von ungefähr 15 Minuten, 1 Mol. Methyljodid gelöst in einem gleichen Volumen Methylalkohol, zufliefsen gelassen. Dieser Prozefs wurde für das zweite Molekül Methyljodid wiederholt, während der Kolben inzwischen gekühlt wurde. Dann wurde das Äquivalent KOH zugesetzt und nach einigen Minuten ein drittes Molekül Methyljodid, um das Quaternärsalz zu bilden. Diese Phase der Reaktion wurde durch mehrstündiges Kochen auf dem Wasserbade beendigt. Zum Schlusse wurde ein Überschufs von Methyljodid (½—¾ Mol.) und sehr langsam die äquivalente Menge KOH zugefügt unter längerem Kochen auf dem Wasserbade, bis keine freie Base mehr nachzuweisen war. Die Flüssigkeit wurde nun gekühlt, von ausgefallenem Chlorkalium, Kaliumjodid und Tetramethylammoniumjodid abfiltriert und konzentriert. Die ersten Salzausscheidungen bestanden hauptsächlich aus Kaliumjodid, die späteren sind fast reines Jodmethylat.

Dieses wurde durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol gereinigt, in welchem Kaliumjodid kaum löslich ist.

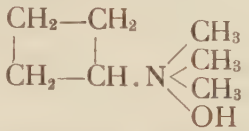
---

1) Ber. 34, 300 (1901).
2) Ber. 15, 762 (1882)
3) Ann. 317, 220 (1901).
4) Ber. 38, 1992 (1905).

Das reine Cyclobutyltrimethylammoniumjodid kristallisiert aus Alkohol in weifsen prismatischen Nadeln, welche sich bei 256—257° C. zersetzen. In Wasser und Methylalkohol ist es leicht, in Äthylalkohol schwerer löslich. Von 228 g wurden 500 g Jodmethylat erhalten, was 97,5% der Theorie entspricht.

Dieses wurde nun weiter übergeführt in

9. Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyd.



50—75 g Jodmethylat wurden zu einer Operation verwandt. Etwas mehr als die äquivalente Menge frisch gefälltes und sorgfältig gewaschenes Silberoxyd, von dem das Wasser so viel als möglich abgegossen war, wurde mit dem festen Jodmethylat versetzt und unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Der Niederschlag von gebildetem Silberjodid und überschüssigem Silberoxyd wurde abfiltriert und die klare, gelbe Lösung des Hydroxyds der Destillation unterworfen. Das Hydroxyd reagiert stark alkalisch und fühlt sich schlüpfrig zwischen den Fingern an.

Der verwendete Destillationsapparat bestand aus einem mit Tropftrichter und Kühler versehenen 500 ccm Jena-Rundkolben; der Kühler ist durch einen absteigenden, mit Hahn versehenen Vorstofs mit einer, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Saugflasche verbunden, um die freiwerdende tertiäre Base zu absorbieren. Das durchgehende Gas streicht dann durch zwei „Piloty"-Vorlagen, in welchen es in gut gekühltem Chloroform aufgefangen wird.

Die Destillation jeder Portion wurde mit den Waschwässern begonnen, welche konzentriert wurden, bis Zersetzung eintrat, worauf die Hauptmenge der Flüssigkeit zugefügt wurde. Die Entwicklung von Gas findet bei hoher Konzentration statt und dauert unter lebhaftem Schäumen bis der Rückstand im Kolben völlig trocken ist. Gewöhnlich bleibt eine kleine Menge Kalilauge übrig.

Das Cyclobutyldimethylamin, welches bei der Destillation entstand, wurde wieder in Jodmethylat und Hydroxyd zurückverwandelt und letzteres von neuem destilliert.

Der im Chloroform gelöste Kohlenwasserstoff wurde mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um etwaige Base aufzunehmen,

und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das Cyclobuten wurde nun sofort übergeführt in

10. Cyclobutendibromid.

Dieses wurde nach der von Willstätter und v. Schmädel[1]) angewandten Methode dargestellt. Zu der gut gekühlten Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffs wurde mittelst eines Frankensteinschen Rührers eine Lösung von reinem Brom (25 g) in Chloroform (Lösung 100 ccm) zugesetzt, bis das Brom nicht weiter entfärbt wurde. Die Bromaddition erfolgt glatt, ohne irgend welche Bildung von Bromwasserstoff. Die Chloroformlösung des Dibromids wurde dann mit schwefliger Säure gewaschen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, und das Chloroform im Vacuum abgedampft. Das unreine Bromid blieb zurück und wurde im Vacuum destilliert. Die Ausbeute an Dibromid ist besser, wenn reines Jodmethylat angewandt wird. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse mehrerer Versuche:

Jodmethylat g	Brom addiert	P. C. der Theorie	Einmal destill. Dibromid	P. C. der Theorie
(1) 54	22,0	66,0	47,0	50,9
(2) 50	18,9	52,5		
(3) 75	35,7	71,5	77,35	57,8
(4) 75	35,5	71,0		
(5) 75	34,5	69,0	72,5	54,4
(6) 75	28,5	57,0		
(7) 80	33,25	62,3	36,0	50,0
(8) 16	7,25	68,0	8,2	57,5
500			241,0	54,0

In Versuch (6) enthielten die 75 g Jodmethylat 68 g zurückgewonnen aus der eingedampften Mutterlauge des umkristallisierten Salzes. Die 80 g des Versuches (7) waren die letzten kristallinischen Ausscheidungen des Jodmethylats. Die Substanz war in beiden Fällen etwas unrein.

1) Ber. 38, 1995 (1905).

Von 500 g Cyclobutyltrimethylammoniumjodid wurden 241 g Cyclobutendibromid erhalten, d. i. 54% der Theorie.

Die Ausbeuten von dem Amid ab sind wie folgt:

239,3 g Cyclobutancarbonsäureamid ergaben	g	Prozent der Theorie
Cyclobutylaminchlorhydrat	228	89
Cyclobutyltrimethylammoniumjodid	500	97,5
Cyclobutendibromid	241	54
„ mit dem aus zurückgewonnen Basen	269	60,6

Reinigung des Dibromids.

Das wie oben dargestellte Dibromid enthält etwas Butadiëndibromid, wie Willstätter und v. Schmädel[1]) dargelegt haben. Da dies entfernt werden muſs, bevor das Dibromid auf reines Cyclobuten verarbeitet werden kann, so würde das Material durch Einwirkung von Methylamin oder Dimethylamin auf das Butadiëndibromid gereinigt.

Durch die Einwirkung von Dimethylamin entstand etwas 1,4-Tetramethyldiaminobuten. Diese Base ist schon von Willstätter und v. Schmädel[2]) beschrieben worden.

Eine Quantität rohen Dibromids wurde auch unter Verwendung von Methylamin in 11prozentiger ätherischer Lösung anstatt von Dimethylamin gereinigt und zwei Tage stehen gelassen in der Hoffnung, Pyrrolidinderivate zu erzielen:

$$\begin{matrix} CH{-}CH_2Br \\ \| \\ CH{-}CH_2Br \end{matrix} + H_2N.CH_3 \longrightarrow \begin{matrix} CH{-}CH_2 \\ \| \quad\quad \diagdown \\ CH{-}CH_2 \quad\quad N.CH_3. \end{matrix}$$

Die Reaktion ist etwas langsamer als bei Dimethylamin und eine allmähliche Ausscheidung kleiner feiner weiſser Nadeln fand statt. Die Substanz zeigte sich in Wasser, Salzsäure (verd.), Äther, Alkohol, Aceton oder Chloroform unlöslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge zersetzt sie sich und gibt eine ölige Base, welche

1) Ber. 38, 1992 (1905).
2) loc. cit.

die Fichtenspanreaktion der Pyrrolderivate gibt. Aus nachstehenden Brombestimmungen erweist sich die Substanz als eine Mischung:

I. 0,1552 g Substanz gab 0,2366 g AgBr. Gef.: Br 64,87 %.
II. 0,1400 g Substanz gab 0,1333 g AgBr. Gef.: Br 40,52 %.
III. 0,2142 g Substanz gab 0,1934 g AgBr. Gef.: Br 38,42 %.

112,7 g reines Dibromid wurden aus 125 g Rohsubstanz erhalten, d. i. 90% der angewandten Menge.

Das reine Dibromid siedet bei 62° C. unter 13 mm (Quecks. i. D.).

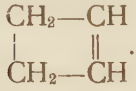
II. Teil.

Abkömmlinge des Cyclobutans.

1. Kapitel.

Untersuchungen der Gase.

1. Cyclobuten.



Ich reduzierte das Dibromid in Portionen von 20 g, indem ich es, mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt, langsam zur Mischung von 25 g Zinkstaub mit 35 ccm Alkohol eintropfen liefs; die Reaktion erforderte Erwärmen auf 80° bis gegen 100°. Das Volumen des entbundenen Gases, über Kochsalzlösung aufgefangen, betrug etwas über zwei Liter bei Zimmertemperatur (berechnet 2,09 unter normalen Bedingungen).

Der Apparat bestand aus einem Rundkolben von 150 ccm Inhalt, in dessen langen Hals ein mit einem Tropftrichter versehener Waltherscher Metallkühler[1]) eingefügt war. Das Gas wurde direkt durch ein Glasrohr, um Kautschukverbindung so weit als möglich zu vermeiden, in einen mit Kochsalzlösung gefüllten Glasgasometer von 6 Liter Inhalt geleitet.

Zur Bestimmung der Siedepunkte bediente ich mir eines Siedegefäfses mit Platintetraedern, ähnlich wie es bei der ebullioskopischen Methode nach Beckmann verwendet wird. Ich umgab es fast

1) Ch. Zeit. 20, 462 (1896).

in der ganzen Höhe mit einem Kühlmantel, der eine Kochsalzlösung von —10 bis —5° enthielt; anfangs trug das Gefäſs einen Rückfluſskühler mit Kohlensäure-Äthergemisch, der dann zum Abdestillieren des Gases abgenommen wurde. Ein Thermometer war in die Flüssigkeit, in den Dampf ein zweites eingeführt; unter den beschriebenen Bedingungen erfolgte an dem letzteren regelmäſsige Kondensation.

Das Cyclobuten destillierte in engen Grenzen; ich beobachtete bei 729 mm Barometerstand:

	Thermometer im Dampf	Thermometer in der Flüssigkeit
Sieden unter Rückfluſs	1,5°	2,0°
Destillation	1,5—2,0°	2,0—2,2°

Zur Analyse lieſs ich eine beliebige Menge des Gases, ohne es von Luft zu befreien, in das Verbrennungsrohr eintreten. Ich fand 0,2568 g CO_2 und 0,0780 g H_2O; daraus ergibt sich das Verhältnis $CH_{1,495}$ (statt ber. $CH_{1,5}$).

Der Kohlenwasserstoff besitzt schwachen Geruch; er ist leicht löslich in Aceton; von Kautschuk wird er sehr stark absorbiert. $D_{4^0}^{0^0} = 0,733(2)$.

Cyclobuten reduziert Permanganat augenblicklich; es addiert Brom und Chlor momentan, Jod langsam. Die Halogenide, namentlich das schön kristallisierende Jodid, eignen sich zu seiner Charakterisierung. Es ist interessant, einen Vergleich zwischen diesem Siedepunkte und denjenigen der beiden Formen des Pseudobutylens[1]) hier anzustellen:

	Siedepunkt
$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}$ Plansymmetrisches Pseudobutylen	1—1,5° C.
$\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C:C\!<\!\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}$ Axialsymmetrisches Pseudobutylen	2,5°
$\underline{CH_2 . CH : CH—CH_2}$ Cyclobuten	1,5—2°

1) Wislicenus, Ann. 313, 207 (1900).

2. Butadiën aus Cyclobutylamin.

$CH_2:CH.CH:CH_2$.

Destillation des Cyclobutylaminphosphats.

Zur Abspaltung des Kohlenwasserstoffs habe ich mit gleichem Erfolg die sirupöse Mischung aus Base und überschüssiger Phosphorsäure oder das reine Phosphat erhitzt; beim Schmelzpunkt begann heftige Gasentbindung, zu Ende geführt wurde sie beim Erhitzen im Sandbad. Es ist wohl eine Folge des niedrigen Siedepunktes von Cyclobutylamin, daſs ein groſser Teil des Salzes einfach dissoziierte, während in den von Harries beschriebenen Fällen diese Erscheinung nicht so störend gewesen zu sein scheint. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff, der nach dem Waschen mit Säure in kalt gehaltenem Chloroform absorbiert wurde, bestimmte ich durch Titration mit Brom = 23% der Theorie.

Versuch I. Die einen bedeutenden Überschuſs von Phosphorsäure enthaltende Phosphatlösung wurde aus 50 g Amid hergestellt und im Vacuum zur Sirupkonsistenz eingedampft; sie erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelben Masse, bestehend aus einem strahlenförmigen Kristallbrei von Nadeln. Die Gasentwicklung begann schon bei 140° C. und wurde bei 170° ziemlich heftig. Das Gas strich zuerst durch verdünnte Schwefelsäure und wurde dann in Chloroform, welches auf —20° abgekühlt war, aufgefangen. Nach weiterem einstündigem Erhitzen auf 250° war die Reaktion beendigt.

Butadiëntetrabromide.

$CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$.

Bei diesem Versuche erhielt ich durch Sättigen mit Brom in eine Mischung ungefähr gleicher Teile die beiden stereoisomeren Tetrabromide des Butadiëns, die G. Ciamician und Magnaghi[1]) beschrieben haben. Das hochschmelzende Bromid kristallisierte aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 118°, das zweite in Petroläther leicht lösliche Bromid kristallisierte aus diesem Lösungsmittel in Tafeln vom Schmp. 40—41°. Das letztere wurde zur Bestätigung der Identität analysiert:

---

1) Ber. 19, 569 (1886) und G. Ciamician, Ber. 20, 3061 (1887).

0,0933 g Substanz gab 0,1874 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_4H_6Br_4$: Br 85,56.
Gefunden: Br 85,47.

In den Mutterlaugen der Butadiënbromide fand sich kein Cyclobutenbromid oder nur eine verschwindende Menge desselben.

Zurückgewonnene Base. Diese wurde aus der Schwefelsäurelösung durch Destillation mit Wasserdampf wiedergewonnen und mit N-HCl titriert. Die Menge der Base betrug 9,46 g, 14,3 g Chlorhydrat oder 13,2 g Amid entsprechend.

Versuch II. Zu demselben Ergebnis führte ein zweiter Versuch, bei dem 25 g kristallisiertes Phosphat in einem kleinen Destillierkolben zersetzt wurden. Die dissoziierte Base wurde wie im vorigen Versuche bestimmt und ergab 4,26 g aus der Totalmenge von 10,5 g (welches 25 g Phosphat entspricht). Dies ist 40% der angewandten Menge.

Butadiëndibromid.

$CH_2Br.CH:CH.CH_2Br.$

Der Kohlenwasserstoff wurde in der kalten Chloroformlösung vorsichtig nur bis zum Stehenbleiben der Farbe mit Brom versetzt und so in der Form des Butadiëndibromides isoliert. Es bildete sechsseitige Tafeln vom Schmp. 52—53°.

Nachdem das Butadiëndibromid möglichst völlig entfernt worden war, hinterblieb ungefähr 0,5 ccm Öl. Dieses im Vakuum destilliert, gab

Fraktion I 75—80° unter 13 mm Druck.
Fraktion II 80—85° unter 13 mm Druck.

Fraktion II erstarrte sofort vollständig zu einer kristallinischen Masse und teilweise auch Fraktion I. Die letztere wurde in Äther gelöst und mit Dimethylaminlösung gereinigt; nach dem Abfiltrieren und Eindampfen des Äthers blieb nur 0,4 g Öl, wahrscheinlich das Cyclobutendibromid, zurück.

3. Cyclobutan.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CH_2 \end{array}.$$

Ich versuchte die Hydrierung des Cyclobutens nach der Methode von Sabatier und Senderens bei der für die Darstellung

von Cyclohexan und Cyclooctan günstigen Temperatur von 180° auszuführen.

Zu diesem Zwecke wurde das Cyclobuten in dem Gasometer mit seinem anderthalbfachen Volumen reinem Wasserstoff gemischt und diese Mischung zu dem Versuchsrohr geleitet, vor dem zwei 20 cm-U-Röhren, die erste gefüllt mit Chlorcalcium, die zweite mit Glaskügelchen, bestaubt mit Phosphorpentoxyd, eingeschaltet waren. Das Gas trat dann in die Nickelröhre über.

In dem ersten Versuche wurde das Cyclobuten in einem langen, engen, dickwandigen Reagensglase, welches hinter den Trockenröhren eingeschaltet war und in einer Kältemischung stand, verflüssigt. Es wurde dann in das Nickelrohr in einen Strom trocknen Wasserstoffs gebracht. Zwei Dreiwegehähne, der eine vor, der andere hinter dem Reagensglas angebracht und durch ein Seitenrohr verbunden, machten es möglich, Wasserstoff durch den ganzen Apparat mit Ausnahme des das flüssige Cyclobuten enthaltende Reagensglas zu leiten.

Es ist jedoch schwierig, bei dieser Methode die Verhältnisse zwischen Cyclobuten und Wasserstoff zu regulieren, und es wurde das Produkt nach dem ersten Durchgang durch das Nickelrohr ungesättigt gefunden. In den späteren Versuchen wurden deshalb die Gase immer in dem Gasometer gemischt.

Das Hydrierungsrohr enthielt 40 g einer Mischung gleicher Gewichtsteile aus reinem Nickelnitrat bereitetem Nickeloxyd und gepulvertem Bimsstein, in einer ziemlich dicken 40 cm langen Schicht. In einem 50 cm langen Ölbade bei reiner Temperatur von 280 bis 300° C. wurde das Nickeloxyd in reinem trockenem Wasserstoffstrome reduziert.

Bei einer Temperatur von 180° C. trat die Reduktion ein, und der Kohlenwasserstoff verliefs das Nickel in gesättigtem Zustand.

Aber er enthielt eine erhebliche Beimischung von Butan, und zwar liefs seine Dichte, $d^0_4 = 0{,}666$, auf einen Gehalt von 36% Butan schliefsen. Das Präparat destillierte zwischen 3,5 und 10,4°. Bei der Verbrennung unbestimmter Mengen des Gases fand ich:

a) in den ersten Anteilen das Verhältnis $CH_{2,17}$;
b) in den letzten Anteilen das Verhältnis $CH_{2,09}$.

Die Reduktion zum Cyclobutan verläuft glatt bei 100°. Ich verwendete das Anderthalbfache der erforderlichen Menge von Wasserstoff und verflüchtigte damit den auf —15° gehaltenen, flüs-

sigen Kohlenwasserstoff; zweckmäfsiger vermischte ich die beiden luftfreien Gase im Gasometer. Das Reduktionsprodukt habe ich mit Kaliumpermanganatlösung gewaschen; es war gesättigt. Eine Probe in Acetonlösung reagierte mit Permanganat nicht schneller als Aceton allein. Wenn aber die Temperatur des Ölbades, in welchem sich die Röhre mit Nickel befand, auf 90° sank, so erfolgte die Reduktion unvollständig.

Beim Sieden des Cyclobutans in dem oben beschriebenen Apparat beobachtete ich bei 726 mm Barometerstand:

	Thermometer im Dampf	Thermometer in der Flüssigkeit
Sieden unter Rückfluſs	9,5—10°	11,2°
Destillation	10—11°	11,2—12,5°

Der korr. Siedepunkt ist 11—12°. Die Substanz bleibt flüssig bei −80° C. $d^0_4 = 0{,}7038$; $d^{-5}/_4 = 0{,}7185$. Gasdichte[1]) nach V. Meyer: 29,6, berechnet 28.

Den Brechungsindex habe ich[2]) mittels eines mit Heizapparat ausgestellten Pulfrich-Refraktometers (neuerer Konstruktion von Zeiſs) für Natriumlicht bei 0° bestimmt[3]). $N^0_D = 1{,}37520$; Molekularrefraktion $\left(\text{nach der Formel } \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}\right)$ gefunden 18,22; berechnet 18,41.

Analyse I. Die Substanz wurde in einer Glaskugel gewogen und in einem ähnlichen Apparat verflüchtigt, wie ihn O. Dimroth und W. Wislicenus[4]) bei dem Methylazid angewandt haben. Nur waren die Gummistopfen des U-Rohres durch Schliffe ersetzt, wegen der starker Absorption des Kohlenwasserstoffes durch Kautschuk.

1) Mit nur 0,0191 g Substanz bestimmt, mit einem kleinen Verlust bei Einführung der geöffneten Kugel.

2) Von der Zuverlässigkeit meiner Messung habe ich mich durch Bestimmung von N_D für Cyclohexan und andere bereits untersuchte Substanzen überzeugt. Für Cyclohexan fand ich $N^{20}_D = 1{,}42601$.

3) Die Bestimmung wird an Sommertagen dadurch erschwert, daſs sich das gekühlte Prisma sofort mit Wasser beschlägt. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit der Ablesung machte aber den Wert für die Molekularrefraktion nur um $\pm 0{,}01$ unsicher.

4) Ber. 38, 1573 (1905).

Der Glasstab zum Zertrümmern war befestigt wie ein Thermometer im Claisen-Kolben. Immerhin scheint ein kleiner Verlust eingetreten zu sein, da ich bei dem Eintritt des Gases in das Verbrennungsrohr die Berührung mit Kautschuk nicht genügend vermieden habe.

0,1025 g Substanz gab 0,3197 g CO_2 und 0,1356 g H_2O.

[C_4H_{10}. Berechnet: C 82,64; H 17,36].
C_4H_8. Berechnet: C 85,59; H 14,41.
Gefunden: C 85,06; H 14,83.

Analyse II. Die Verbrennung einer beliebigen Menge des Cyclobutans ergab: 0,0557 g CO_2 und 0,0228 g H_2O, entsprechend dem Verhältnis $CH_{2,00}$ (berechnet CH_2).

Analyse III. Verbrennung einer beliebigen Probe vom höchstsiedenden Anteil des Cyclobutans ergab: 0,2192 g CO_2 und 0,0889 g H_2O, entsprechend dem Verhältnis $CH_{1,98}$.

Das Cyclobutan besitzt sehr schwachen Geruch. Es ist brennbar mit leuchtender Flamme. Das Gas wird nicht absorbiert von Wasser, dagegen sehr leicht von Alkohol und Aceton. Es ist in der Kälte gegen konzentrierte Jodwasserstoffsäure und gegen Brom in Chloroformlösung beständig.

4. Butan aus Cyclobutan.

Aus der vorhin erwähnten Mischung von Butan und Cyclobutan von dem Siedepunkte 3,5—10,4° konnte keines vollkommen abgetrennt werden. Mehrere fraktionierte Destillationen wurden gemacht; ein Strom von Wasserstoff wurde durch die gekühlte Flüssigkeit geleitet, um, wenn möglich, den flüchtigeren Bestandteil abzutrennen, aber ohne Erfolg, da der Siedepunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit 4—9° C. blieb. Die beiden Kohlenwasserstoffe sind in Konsitution und Siedepunkt zu nahe verwandt, um bei einer so kleinen Quantität getrennt werden zu können.

Da sich Butan und Cyclobutan nicht durch fraktionierte Destillation trennen liefsen, habe ich die Reduktion des cyclischen Kohlenwasserstoffs durch zweimaliges Überleiten mit Wasserstoff über Nickel bei 200° quantitativ gemacht. Bei abermaliger Wiederholung war keine Volumenverminderung mehr zu beobachten. Das Reduktionsprodukt war gesättigt. Es destillierte bei 722 mm Barometerstand vollständig zwischen —4 und —1,5° (Thermometer im Dampfe: —3 bis —1°, Thermometer in der Flüssigkeit). Ein Vergleichs-

präparat, mit Hilfe der Methode von Sabatier und Senderens aus Pseudobutylen dargestellt, destillierte bei —2,2 bis 1,5° (Thermometer im Dampfe: —1,7° in der Flüssigkeit; Bar. 726 mm), während der Siedepunkt von Butan nach A. Butlerow[1]) bei +1° angegeben wird.

Die Verbrennung einer nicht bestimmten Menge des Gases lieferte 0,3996 g CO_2 und 0,1969 g H_2O, entsprechend dem Verhältnis $CH_{2,41}$.

5. Butan aus Pseudobutylen.

Um die Reduktion des Bromids durch Zink und Alkohol und die Hydrierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe näher kennen zu lernen, wurde eine Quantität 2,3-Dibrombutan in Butan übergeführt. Das 2,3-Dibrombutan (von Merck) destillierte bei 148—158° C. unter 726 mm Druck. Der Siedepunkt dieser Verbindung wird von A. Wurtz[2]) als 158° und von J. Wislicenus und Schmidt[3]) als 157—159° angegeben.

25 g Butylenbromid wurden mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt und tropfenweise einem Gemenge von 30 g Zinkstaub und 50 g Alkohol von 95% zugefügt. Die Reduktion findet sehr leicht bei 50—60° C. statt, und wird bei schnellerem Eintropfen von Bromid sehr heftig[4]). Die Reaktion ist in ungefähr einer halben Stunde beendigt und die Ausbeute beträgt nahezu 2,5 Liter. Dieses Gas wurde sofort mit Wasserstoff im Überschufs gemischt und bei 180° über metallisches Nickel geleitet, wobei die Hydrierung glatt vor sich geht. Das entweichende Gas war gegen Permanganat vollkommen beständig. Ich habe dasselbe, um es von Wasserstoff zu befreien und seinen Siedepunkt zu bestimmen, in einem Kohlensäure-Äthergemisch verflüssigt und aus dem beschriebenen Siedepunktsapparat destilliert. Der Siedepunkt war —2,2 bis —1,5° (Thermometer im Dampf; —1,7° in der Flüssigkeit. Bar. 726 mm).

---

1) Ann. 144, 14 (1867). Butlerow gibt an: „Bei der Barometerhöhe von 760,5 mm (reduziert auf 0°) fing die Kondensation von Diäthyl schon bei +1° an, und bei —2° war dieselbe vollständig."

2) Ann. 144, 236 (1867).

3) Ann. 313, 210 (1900).

4) Vgl. Otto und Mühle, Erdmann's Journ. 154, 517.

6. Propan aus Cyclopropan.

Darstellung des Trimethylens.

Die Reduktion von Trimethylenbromid führte ich mit Zinkstaub aus nach den sorgfältigen Angaben von G. Gustavson[1]). A. A. Wolkow und B. N. Mentschutkin[2]) haben in einer Reihe von Untersuchungen bestritten, dafs es nach dieser Methode möglich sei, reines Cyclopropan zu gewinnen. Sie kommen in einer ausführlichen Arbeit zu dem Schlufs, dafs reines Trimethylen noch nicht erhalten worden sei. Bei der Darstellung nach A. Freund[3]) mit Natrium enthält das Trimethylen (wie schon die Analysen von Freund[4]) zeigen) Propan, bei der Gewinnung nach Gustavson soll gleichfalls Propan und vielleicht auch Wasserstoff beigemischt sein. Wolkow und Mentschutkin finden z. B. bei der Darstellung mit Hilfe von Zinkstaub und Alkohol in zwei Analysen das Verhältnis[5]) 1C:2,09 H, mit Zinkstaub und Wasser 1C:2,09 und 2,045 H.

Ich habe zwar keine so eingehende Untersuchung ausgeführt wie diese Autoren, aber ich finde, dafs es möglich ist[6]), nach Gustavsons Methode reines Trimethylen darzustellen. Ich erhielte es unrein nach den Bedingungen des Versuches I, rein bei dem Versuche II.

Das angewandte Trimethylenbromid war aus käuflichem Bromid durch sorgfältige Fraktionierung abgetrennt; was bis 163° überging (mehr als die Hälfte), wurde verworfen.

I. Versuch. 30 g Bromid wurden in 95prozentigem Alkohol zuerst mit 5 g Zinkstaub reduziert und das Gas verworfen. Dann setzte ich die Reduktion der vom Zinkschlamm abgegossenen alkoholischen Bromidlösung mit 30 g Zinkstaub fort. Die Reaktion verlief zwischen 70 und 80° C. Das Gas war beträchtlich verunreinigt mit Propylen, und wurde mit Permanganat davon befreit.

---

1) J. pr. Chem. [2] 36, 300 (1887) und 59, 302 (1899).

2) Ber. 31, 3067 (1898). — J. Rufs. Phys.-chem. Ges. 32, 118 (1900). Vergl. dazu G. Gustavson, J. pr. Chem. [2] 62, 273 289, Fufsnote (1900).

3) M. 3, 625 (1882).

4) Aus den Angaben von Freund (l. c. S. 628 Fufsnote) berechnet sich für sein Analysenpräparat das Verhältnis $CH_{2,15}$ und nach dem Durchleiten des Kohlenwasserstoffs durch Brom das Verhältnis $CH_{2,11}$.

5) Wolkow und Mentschutkin geben den Analysenfehler als höchstens 1:0,01 an, und als gewöhnlich kleiner.

6) Siehe auch die Analysen von H. Tornöe, Ber. 21, 1283 (1888).

Eine unbestimmte Menge des Gases gab 0,2223 g CO_2 und 0,0977 g H_2O, entsprechend dem Verhältnis $CH_{2,147}$. Die Analyse zeigte also eine starke Beimischung von Propan oder Wasserstoff an. Zur Entscheidung, um welche Verunreinigung es sich handelt, braucht man nur das Gas zu verflüssigen und die Analyse mit dem kondensierten und mit dem nicht kondensierten Anteil zu wiederholen. Ein solcher Versuch fehlt in den Arbeiten von Wolkow und Mentschutkin.

II. Versuch. Die Reduktion wurde unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser und infolgedessen bei etwas niedrigerer Temperatur ausgeführt.

15 g Bromid vermischte ich mit 25 ccm 95prozentigem Alkohol und reduzierte zunächst mit 3 g Zinkstaub, ohne das Gas zu sammeln. Dann liefs ich die abgegossene und mit ein paar Tropfen Wasser versetzte Bromidlösung zu 15 g Zinkstaub tropfenweise fliefsen; die Reaktion trat bei 65° ein und wurde bei 68—70° heftig.

In diesem Falle war das Gas fast ganz beständig gegen Kaliumpermanganat. Ich verflüssigte nach dem Reinigen mit Permanganat das Trimethylen im Kohlensäureäthergemisch.

Der nicht kondensierte Anteil gab 0,0395 g CO_2 und 0,0165 g H_2O, entsprechend dem Verhältnis $CH_{2,04}$.

Eine beliebige Probe des verflüssigten Trimethylens lieferte 0,4458 g CO_2 und 0,1825 g H_2O, ergab also das Verhältnis

1C : 2,000 H.

Der gröfste mögliche Fehler bei dieser Analyse ist auf 1 : 0,02 zu schätzen.

Reduktion zum Propan.

Das Sabatier-Rohr war auf einer Strecke von 40 cm mit 40 g eines Gemisches gleicher Teile Nickeloxyd und Bimsstein beschickt und befand sich in einem Ölbad; die Reduktion zum Metall wurde bei 280° ausgeführt. Zutritt von Luft war vor und während der Verwendung des Nickels gänzlich vermieden.

Ich vermischte das Trimethylen mit 1¼ Vol. Wasserstoff. Beim Überleiten des vollkommen getrockneten Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur und bei 50° trat keine Kontraktion ein und im Rohr keine Temperaturerhöhung. Bei 80° begann die Reaktion; bei einmaligem Passieren betrug die Volumenverminderung des Gemisches ca. 11 %. Ich führte die Reduktion bei 120° aus und erzielte bei zweimaligem Durchleiten der Gasmischung die theo-

retisch berechnete Abnahme des Volumens (2500 ccm gaben 1400, statt ber. 1390 ccm).

Für die Analyse befreite ich das gebildete Propan von Wasserstoff durch Verflüssigung in Kohlensäureäther und verflüchtigte dann den Kohlenwasserstoff in Fraktionen. Für die I. Verbrennung diente die erste Fraktion des Propans, für die II. seine allerletzten Anteile (50 ccm). Falls noch Cyclopropan beigemischt war, so mufste es sich in den zuletzt siedenden Anteilen anreichern. Die Analyse erwies die Einheitlichkeit des Kohlenwasserstoffs:

I. Eine unbestimmte Menge gab 0,2821 g CO_2 und 0,1522 g H_2O.
II. Eine unbestimmte Menge gab 0,2560 g CO_2 und 0,1355 g H_2O.

C_3H_8. Berechnet: $CH_{2,60}$. Gefunden: I. $CH_{2,62}$; II. $CH_{2,58}$.

II. Kapitel.

Versuche zur Gewinnung des Cyclobutadiëns.

1. Verbindungen des Cyclobutens.

a) Cyclobutenchlorid.

$$\begin{array}{l} CH_2—CHCl \\ | \quad\quad | \\ CH_2—CHCl \end{array}$$

Cyclobuten verbindet sich in kalter Schwefelkohlenstofflösung glatt mit Chlor zu einem Additionsprodukt, das bei 133,5—134,5 (korr.) siedet.

Zur Darstellung des Chlorids wurde das Cyclobuten durch Reduktion des gereinigten Cyclobutendibromids mit Zink und Alkohol gewonnen, in derselben Weise wie bei der Darstellung des Gases zur Umwandlung in Cyclobutan.

15 g Dibromid, mit dem gleichen Vol. Alkohol verdünnt, wurden zu einem Gemenge von 30 g Zinkstaub und 25 ccm Alkohol zugefügt: die Reaktion begann bei 60° und, obschon sie recht lebhaft, war es unnötig, der geringen Quantität wegen, den Siedekolben zu kühlen. Die Einwirkung ist in ungefähr 15 Minuten beendigt, doch ist es ratsam, die Flüssigkeit eine halbe Stunde länger vorsichtig im Sieden zu erhalten.

Das durch einen Walther'schen Kühler geleitete Gas wurde durch Chlorcalcium getrocknet und dann in Schwefelkohlenstoff,

welches in drei aufeinander folgenden Vorlagen sich befand und auf —20° abgekühlt war, aufgefangen. Das Gas ist hierin leicht löslich und wird vollständig absorbiert. Das in dem Kolben und Kühler befindliche Gas wurde durch einen langsamen Strom von Kohlensäure verdrängt.

Zur Chloraddition leitet man nun Chlor, aus 7 g Permanganat und konz. HCl dargestellt, in die Schwefelkohlenstofflösung ein. Das überschüssige Chlor wurde mit Natriumbisulfitlösung entfernt, die Schwefelkohlenstofflösung des Chlorids mit Wasser gewaschen und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Ausbeute an einmal destilliertem Chlorid 7 g, d. i. 80% der Theorie. Siedepunkt des reinen Chlorids 132—133° C. unter 724 mm Druck.

Das Chlorid ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie Äthylenchlorid, mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es ist nicht brennbar, aber im Gasbrenner gibt es eine leuchtende, grünlich gesäumte, etwas rufsende Flamme.

$$D_4^0 = 1{,}235; \quad D_4^{20} = 1{,}213.$$

0,1314 g Substanz gab 0,3010 g AgCl (nach Carius).
$C_4H_6Cl_2$. Berechnet: Cl 56,74. Gefunden: Cl 56,61.

b) Cyclobutenjodid.

Dies wurde aus der von den ersten Destillationen des Cyclobutyltrimethylammoniumhydroxyds zurückgewonnenen Base dargestellt. Ich befreite zuerst das Cyclobutyldimethylamin von der Schwefelsäure, in der es aufgefangen worden war, durch überschüssige Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf; dann führte ich es in Jodmethylat über, welches man durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol reinigt. Die Ausbeute war 60 g. Man verwandelt nun dieses in das Hydroxyd, welches man, wie oben beschrieben, der Destillation unterwirft.

Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung des Cyclobutens wurde in zwei gleiche Teile geteilt, von denen die eine sofort mit einer 25prozentigen Lösung von Brom in Chloroform titriert wurde. Das Gewicht des verbrauchten Broms betrug 12,5 g i. e. 62,5% der

Theorie aus 60 g Jodmethylat; das destillierte Dibromid wog 15,3 g, Sdp. 68—71° unter 16 mm Druck, und 57,3% der Theorie.

Die Lösung von Cyclobuten in Chloroform, deren Gehalt durch Titration mit Brom ermittelt worden, versetzte ich mit der molekularen Menge von Jod. Die Addition beginnt sogleich, verläuft aber sehr träge; um sie zu vervollständigen, liefs ich die Flüssigkeit einige Monate im Eisschrank stehen. Sie war dann aufgehellt, enthielt aber noch freies Jod. Von diesem befreite ich die Chloroformlösung mit Hilfe von Bisulfit, dann wurde sie mit Natriumsulfat getrocknet und im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft.

Das Jodid kristallisierte in prachtvollen, harten, rhombenförmigen Tafeln aus, die sogleich den konstanten Schmp. 48° besafsen. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, leicht in Alkohol, Holzgeist und Petroläther. Aus den beiden letzteren Solventien wurde sie umkristallisiert.

$$D_{4^0}^{20^0} = 2{,}659.$$

0,1004 g Substanz gab 0,1531 g AgJ (nach Carius).

$C_4H_6J_2$. Berechnet: J 82,45. Gefunden J 82,41.

Das Jodid ist schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig und besitzt einen kampferartigen, angenehmen Geruch. Bei schwacher Belichtung ist es an der Luft beständig, aber bei starkem Tageslicht färben sich die Kristalle braun und die Chloroformlösung der Substanz wird in weniger als einer Minute violett. Im Schmelzpunktsröhrchen beginnt das Jodid bei etwa 140° zu dissoziieren.

Die Ausbeute an Cyclobutenjodid betrug 19 g, welches gemäfs der Titration mit Brom 86% der Theorie entspricht.

In einer Einschmelzröhre auf 100° C. erhitzt, erscheint das Produkt nach dem Abkühlen als eine rotbraune Flüssigkeit. Wird das Erhitzen auf 200° gesteigert, und zwar für mehrere Stunden, so ist keine Flüssigkeit mehr wahrnehmbar, dagegen hatte sich viel Jod abgeschieden und nach dem Öffnen der Röhre entwich ein Gas, welches mit hell leuchtender Flamme verbrannte. Dies mochte entweder Cyclobuten sein, entstanden durch einfache Zersetzung des Jodids, oder ein Gemisch von Äthylen oder Acetylen. Ein Vorhandensein von Cyclobutadiën, entstanden durch Abspaltung zweier Moleküle Jodwasserstoff, wäre auch möglich, aber nur sehr wenig des letzteren wurde beim Aufschmelzen der Röhre wahrgenommen. Dieser Versuch wurde nicht wiederholt.

2. Aufspaltung der Cyclobutenhalogenide durch Brom.

a) Reaktion von Cyclobutenchlorid mit Brom und Eisen.

Cyclobutenchlorid (4 g) wurde mit 0,1 g Eisenpulver und mit 2 Mol. Brom (10,5 g) versetzt. Beim Erwärmen auf 60° trat unter Bromwasserstoffentwicklung eine Reaktion ein, die nach und nach heftig wurde. Dabei blieb ein Teil des Broms übrig; zur Vervollständigung mufste ich über eine Stunde lang auf 100—110° erhitzen. Zum Schlufs verdrängte ich den Bromwasserstoff mit Luft; er wurde in Vorlagen mit Wasser absorbiert und nach dem Wegsaugen mitgerissenen Broms durch Titration bestimmt. Ich fand 99,5% von 1 Mol. Bromwasserstoff; demgemäfs hatte das Brom zur Hälfte addierend, zur Hälfte substituierend auf das Chlorid eingewirkt. Das Reaktionsprodukt erwies sich aber als keineswegs einheitlich; und da es unmöglich war, die Bestandteile des Gemisches vollständig zu trennen, bestand eine zweckmäfsige Untersuchung in der Analyse aller Fraktionen. Ich fand:

	Fraktion	Dichte	Kohlenstoff	Wasserstoff
I	110—120 (13 mm)	d_4^{20}: 1,94	17,78	2,17
II	120—125 (13 mm)	d_4^{20}: 2,1	16,06	2,07
III	132—140 (12 mm)	d_4^{0}: 2,32	14,35	1,76
IVa	154—158 (16 mm)	d_4^{0}: 2,47	13,06	1,64
IVb	155—157 (18 mm)	d_4^{0}: 2,47	13,19	1,56
V	166—176 (22 mm)	d_4^{0}: 2,55	11,94	1,30
VI	176—185 (21 mm)	d_4^{0}: 2,69	11,30	1,04

$C_4H_6Cl_2Br_2$. Berechnet: C 16,85, H 2,12.
$C_4H_5Cl_2Br_3$. Berechnet: C 13,19, H 1,39.
$C_4H_4Cl_2Br_4$. Berechnet: C 10,84, H 0,91.

Die Wasserstoffbestimmungen zeigen, dafs durchwegs Verbindungen mit offener Kette vorlagen; für die entsprechenden Ringderivate würde sich berechnen:

$C_4H_4Cl_2Br_2$. Berechnet: C 16,97, H 1,43.
$C_4H_3Cl_2Br_3$. Berechnet: C 13,27, H 0,84.
$C_4H_2Cl_2Br_4$. Berechnet: C 10,89, H 0,46.

Die flüchtigsten Fraktionen, am reinsten II, enthalten das einfache Produkt der Ringöffnung durch Addition, Dichlordibrombutan; in I ist es durch unverändertes Ausgangsmaterial, in III durch die weiter bromierte Substanz verunreinigt. Das Hauptprodukt der Reaktion lag in reinem Zustand in IV vor: Dichlortribrombutan, ein mit den organischen Solventien mischbares Öl von schwachem Geruch. Durch weitere Bromierung ist es in Tetrabromdichlorbutan übergegangen, wovon zufolge der Bromwasserstoffbestimmung ebensoviel gebildet war, wie vom einfachen Additionsprodukt. Fraktion VI enthält diese Tetrabromverbindung annähernd rein.

b) Umwandlung von Cyclobutenbromid in Tetrabrombutan.

Das Cyclobutenbromid enthielt auch nach sorgfältigster Fraktionierung stets Butadiëndibromid; es ist für die folgenden Versuche mit Hilfe von Dimethylamin quantitativ davon befreit worden.

Das Bromid ist gegen Brom in der Kälte ganz beständig. Auch bei Gegenwart von Jod und im direkten Sonnenlicht, ferner selbst bei fünf Stunden langem Erhitzen auf 150° mit 1 Mol. Brom trat keine Entfärbung ein. Steigert man die Temperatur auf gegen 200°, so erfolgt Substitution, deren Hauptprodukt, Hexabromcyclobutan, unten beschrieben wird.

Eisendraht befördert die Einwirkung von Brom auf Cyclobutenbromid in der Kälte gar nicht, bei 100° sehr träge und beim Arbeiten in direktem Sonnenlicht auch nur ganz langsam im Laufe einiger Wochen. Ganz anders wirkt Eisenpulver (Kahlbaum), das sofort in der Kälte eine heftige Reaktion einleitet. Sie verläuft dann besonders glatt, wenn man durch Zufügen der gesamten Brommenge die Einwirkung sehr heftig werden läfst; dabei findet starke Erhitzung statt; man unterläfst es, zu kühlen. Viel weniger glatt ist die Reaktion, wenn man sie mäfsigt, indem man das Brom langsam zutropfen läfst.

Das Hauptprodukt der Reaktion war einfach durch Addition gebildet, und es war anscheinend nach einmaliger Destillation rein bei den Versuchen mit schnellem Verlauf. Die Analysen verschieden fraktionierter Präparate aus vielen Darstellungen zeigen, dafs das Tetrabrombutan niemals eine erhebliche Beimischung eines Tetrabromcyclobutans enthält. Sie schliefsen jedoch eine geringe Beimengung nicht aus und auf eine solche scheint mir auch der nicht

recht konstante Siedepunkt des Tetrabrombutans hinzudeuten; es destilliert zwischen 138° und 145° unter ca. 10 mm Druck.

α) Einwirkung von Brom auf Cyclobutendibromid.

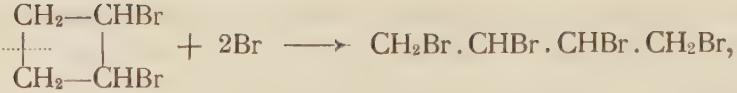
Das Ziel dieser Versuche war, das 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutan durch Substitution des Cyclobutendibromids zu erhalten; es lag dann die Wahrscheinlichkeit nahe aus dieser Verbindung durch Reduktion mit Zink und Alkohol den Kohlenwasserstoff Cyclobutadiën zu gewinnen.

A. 1 g Dibromid mit 3 g Brom (4 Mol.) zeigte nach zweitägigem Stehen im Eiskasten nur eine geringe Menge HBr. Das für diesen Versuch angewendete Dibromid war nicht von Butadiëndibromid gereinigt worden, und der Bromwasserstoff rührte von der Einwirkung von Brom auf diese Verbindung her. Nach Entfernung des Broms setzte das Öl nach mehrtägigem Stehen im Eiskasten einige kurze farblose Prismen vom Schmelzpunkte 115,5° C. ab, die aus 1,2,3,4-Tetrabrombutan bestanden.

B. Brom bei 100° C. 1,4 g Dibromid wurden mit 2,3 g (2 Mol.) in einem kleinen Einschmelzrohr für 10 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Aufschmelzen der Röhre war kein Gasdruck vorhanden und das Dibromid wurde nach Entfernung des Broms durch Natriumbisulfit unverändert vorgefunden.

C. Brom mit Jod bei niedriger Temperatur. 2 g Dibromid, 6 g Brom (4 Mol.) und 0,1 g Jod wurden in ein kleines, mit eingeschliffenen Kühl- und Chlorcalciumrohr versehenen Kölbchen gebracht. Nach siebentägigem Stehen bei Zimmertemperatur war keine augenscheinliche Veränderung wahrnehmbar. Die Mischung wurde dann für neun Tage ununterbrochen auf einer Temperatur von 35 bis 40° C. gehalten, jedoch konnte auch hierbei keine Spur von HBr entdeckt werden. Selbst wenn sie 36 Stunden lang im Einschmelzrohr in kochendem Wasser gehalten wurde, zeigte sich keine Einwirkung.

D. 2 g Dibromid (roh) und 6 g Brom (4 Mol.) wurden für zwei Monate bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken lassen. Kein HBr wurde entwickelt, und nach Entfernung des Broms und mehrtägigem Stehen im Eiskasten zeigten sich nur wenige kleine Prismen vom Schmp. 116° C., welche mit 1,2,3,4-Tetrabrombutan identisch waren; eine Mischung beider schmolz bei 116° C. Diese Verbindung ist ohne Zweifel von dem in dem rohen Dibromid enthaltenden Butadiëndibromid herstammend; es ist nicht unmöglich, dafs es durch Ringöffnung aus Cyclobutendibromid entsteht:



$$\begin{matrix} CH_2—CHBr \\ | \\ CH_2—CHBr \end{matrix} + 2Br \longrightarrow CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br,$$

aber in diesem Falle würde man eine bedeutende Menge desselben erwarten können, besonders bei den höheren Temperaturen. Das reine Dibromid gibt ferner kein Butadiëntetrabromid.

Das von der Versuchen A—D zurückgewonnene Öl wurde destilliert und ergab 3,5 g Dibromid (Sdp. 68—69° unter 13—15 mm Druck) zusammen mit 0,6 g Öl (Sdp. 69—145°). Die in diesen Versuchen angewandte Menge Dibromid war 6,4 g; die Differenz ist Verlust in den zahlreichen Operationen mit diesen kleinen Quantitäten zuzuschreiben.

β) Einwirkung von Brom bei höheren Temperaturen.

E. 1 g Dibromid und 0,75 g Brom (1 Mol.) wurden im Einschlufsrohr für fünf Stunden auf 150° erhitzt, ohne wahrnehmbare Abnahme der Bromfarbe. Nach weiterem fünfstündigen Erhitzen auf 200° erschien die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt und beim Aufschmelzen der Röhre entwich eine grofse Quantität Bromwasserstoff; diese wurde nicht bestimmt.

Eine weitere Quantität von 3 g Dibromid wurde mit 2,3 g Brom (1 Mol.) in derselben Weise erhitzt. Das Produkt dieser beiden Versuche wurde nun mit Wasserdampf übergetrieben, um es von etwas Teer zu befreien, und dann im Vacuum destilliert, wobei 4,76 g eines Öls resultierten, welches von 60—146° C. bei 10 mm Druck überging, also als eine Mischung verschiedener Körper anzusehen war. Die theoretische Menge von Tribromcyclobutan aus 4 g Dibromid ist 5,48 g; die erhaltene Quantität ist also 87 % der Theorie.

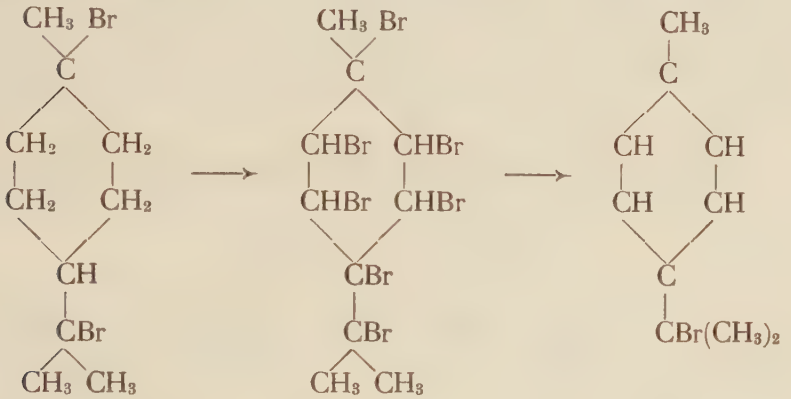
Um, wenn möglich, eine reine Tetrabromsubstanz aus dieser Mischung zu gewinnen, wurde sie mit noch 1 Mol. Brom erhitzt. 4,76 g (als Tribromsubstanz angenommen) wurden mit 2,6 g Brom für sechs Stunden im Einschlufsrohr auf 180° erhitzt. Das Brom war nicht ganz verschwunden, aber beim Öffnen der Röhre entwich wieder eine grofse Menge Bromwasserstoff.

Das erhaltene Öl war noch sehr unrein und ging zwischen 95° und 140° unter 11 mm Druck über. Das einzige ausgesprochene Produkt, welches in diesem Versuche erhalten wurde, war Hexabromcyclobutan, $C_4H_2Br_6$, welches aus dem Öl vor der Destillation und aus jeder Fraktion auskristallisierte und später beschrieben wer-

den soll. Es kristallisiert aus Benzol in farblosen, rhombischen, zum Sechsecke abgestumpften Täfelchen, die bei 181° schmelzen.

γ) Einwirkung von Brom in Gegenwart von Jod.

Für die erschöpfende Bromierung von cyclischen Derivaten in der schönen Abbaumethode zur Umwandlung der Terpene in Benzolderivate, z. B. Dipenten in Paracymol, fanden v. Bayer und Villiger[1]), dafs Brom bei Jodzusatz schon in der Kälte das gewünschte Resultat liefert:



Andererseits fanden sie, dafs Wärme und Zusatz von Eisen, der eintretenden Verharzung wegen, unvorteilhaft seien. Bromierung unter Zusatz von Eisen ist die Methode, welche V. Meyer[2]) für die vollständige Substitution von Alkylbromiden so ausgezeichnet gefunden hatte.

Ein Versuch wurde deshalb gemacht, das 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutan durch die Einwirkung von Brom und Jod auf Cyclobutendibromid zu erhalten.

5 g Dibromid, 7,5 g Brom (2 Mol.) und 0,1 g Jod wurden in einem kleinen mit eingeschliffenem Kühler und Chlorcalciumrohr verbundenen Kölbchen mehrere Tage im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, wobei die Temperatur jedoch durch Absorption der Sonnenwärme auf 40—45° stieg. Eine mit dem Chlorcalciumrohr verbundene Waschflasche diente dazu, etwaigen entweichenden Bromwasserstoff zu absorbieren. Nach zwölf-

1) Ber. 31, 1401 (1898).
2) Ber. 24, 4247 (1891); J. pr. Chem. [2] 46, 161 (1892).

stündigem Stehen in hellem Sonnenlichte war nur 0,032 g HBr freigesetzt worden. Diese kleine Menge möchte indessen durch die Einwirkung von zuerst überdiffundiertem Brom auf das Absorptionswasser gebildet worden sein und zeigt keinerlei Substitution des Cyclobutendibromids an.

Die Mischung wurde dann im Einschlufsruhr bei steigenden Temperaturen erhitzt. Bis auf 150° konnte keine Veränderung entdeckt werden; nach acht Stunden bei 175—180° wurde viel HBr beim Aufschmelzen des Rohres entwickelt, doch war eine bedeutende Menge Brom noch unangegriffen. Das Erhitzen wurde nun für 20 Stunden bei 180—190° fortgesetzt, nach welcher Zeit nur eine geringe Menge freies Brom vorhanden war. Eine bedeutende Menge des oben erwähnten Hexabromcyclobutan wurde bei diesem Versuche erhalten; Schmp. 181—182°.

Die Flüssigkeit enthielt ein Gemisch von Substanzen, von denen kein reines Produkt getrennt werden konnte: die Natur derselben wird durch die Vacuumdestillation angezeigt:

	Temperatur	Ölbad-Temperatur	Druck	Gewicht	
Fraktion I	69—100°	150—170°	13 mm	0,25	
„ II	100—145°	200°	„	1,25	
„ III	145—160°	220°	„	2,40	8,15.
„ IV	160—170°	230°	„	1,60	
„ V	170—185°	270°	„	2,65	

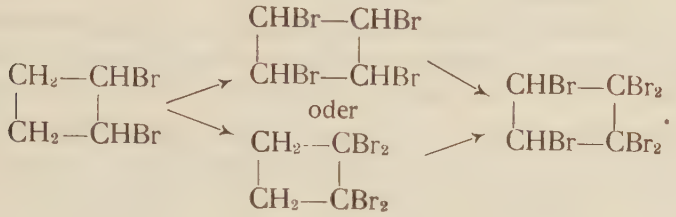
Von jeder dieser Fraktionen, mit Ausnahme der ersten, fielen einige Kristalle von Hexabromcyclobutan nach mehrstündigem Stehen im Eiskasten aus. Fraktion III wurde wieder destilliert und gab 1,1 g bei 150—160° unter 16 mm Druck. Dies wurde angesehen als höchstwahrscheinlich das Tetrabromcyclobutan zu erhalten. $D^0_4 = 2{,}664$.

0,3221 g Substanz gab 0,1317 g CO_2 und 0,0513 g H_2O.
0,1959 g Substanz gab 0,3994 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_6Br_4$. Berechnet: C 12,84, H 1,62, Br 85,54.
$C_4H_5Br_5$. Berechnet: C 10,60, H 1,11, Br 88,28.
Gefunden: C 11,15, H 1,78, Br 86,76.

Die Substanz ist deshalb ein Gemenge von Tetra- und Pentabrombutan, entstanden durch Ringöffnung des Dibromids.

Die Bildung von so viel Hexabromcyclobutan zeigt jedoch, dafs das 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutan vielleicht entsteht, aber bei solch einer hohen Temperatur, dafs die Substitution zur Hexabromsubstanz sofort erfolgt.



δ) Einwirkung von Brom auf Cyclobutendibromid bei Zusatz von Eisen.

I. Angewandt: 1 g Dibromid, 0,75 g Brom (1 Mol.) und 0,1 g Eisenpulver. Nach einigen Minuten werde die Mischung plötzlich warm und es entwickelte sich viel HBr; die Reaktion war in einer Minute beendet. Ein anderes Mol. Brom (0,75 g) wurde hinzugefügt und die Mischung im Wasserbad für 4—5 Stunden auf 100° C. erhalten, wobei sich langsam Bromwasserstoff entwickelte. Nach Entfernung des überschüssigen Broms wurde das braune Öl im Vacuum destilliert, wobei es sich aber unter Abgabe von viel HBr zersetzte, so dafs der Druck nicht unter 80 mm gebracht werden konnte. In späteren Versuchen wurde deshalb das Produkt stets zuerst mit Wasserdampf destilliert, wobei alle teerartige Substanz zurückblieb.

II. Ein mit 4 g Bromid, 3,5 g Brom (1 Mol.) und 0,1 g Eisendraht angestellter Versuch zeigte, selbst beim Erhitzen im Wasserbade auf 90° C., keine Reaktion. Die Flüssigkeit wurde deshalb abgekühlt und 0,1 g Eisenpulver und 0,5 g Brom zugefügt. Bei 70—80° trat lebhafte Entwicklung von HBr ein, welche für eine Stunde fortdauerte; fast alles Brom wurde verbraucht. Das Produkt wurde mit $NaHSO_3$ gewaschen, zuerst mit Wasserdampf und dann im Vacuum destilliert mit dem folgenden Ergebnis: 2,9 g bei 144—150° und 1,2 g bei 150—156° C. unter 12 mm Druck.

I. 0,1671 g Substanz (Hauptfraktion) gab 0,3380 g AgBr.
II. 0,1839 g Substanz (Hauptfraktion) gab 0,3709 g AgBr.

Berechnet für $C_4H_5Br_3$: Ag 81,91%.
Berechnet für $C_4H_4Br_4$: Ag 86,02%.
Berechnet für $C_4H_6Br_4$: Ag 85,58%.
Gefunden: I. Ag 86,07%.
Gefunden: II. Ag 85,82%.

Die Substanz ist deshalb ein Tetrabromderivat, obwohl nur ein Molekül Brom verbraucht worden war. Der Versuch wurde mit Eisenpulver allein wiederholt. Die folgenden Versuche wurden mit 5 g Dibromid, 8 g Brom (2 Mol.) und 0,1 g Eisenpulver ausgeführt.

III. Nach kurzer Zeit trat heftige Reaktion unter starker Wärmeentbindung und mäfsiger Bromwasserstoffentwicklung ein. Das Öl wurde mit Dampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und im Vacuum destilliert, wobei als Hauptfraktion 6,72 g (140—144° unter 11 mm Druck) resultierten.

IV. Das Kölbchen wurde in kaltes Wasser gehalten und dann langsam erhitzt. Bei 50—55° trat die Reaktion ein, und wurde gekühlt, sobald sie zu heftig wurde. Sie wurde beendigt bei sorgfältigem Erhitzen des Kölbchens auf 75—80°. Hauptfraktion 5 g bei 142—152° C. unter 10 mm Druck.

V. Das Brom wurde langsam mit Hilfe eines kleinen eingeschliffenen Tropftrichters eingetragen, während das Dibromid und Eisenpulver auf 60—70° erhitzt wurden. Die Reaktion war zuerst heftig, doch war es bald notwendig, die Temperatur auf 85—90° zu steigern, bei welcher die Mischung für sechs Stunden erhalten wurde. Hauptfraktion 3,14 g bei 148—152° unter 14 mm Druck.

VI. Sofort nach dem Eintreten der Reaktion wurde das Kölbchen gekühlt, indessen schien die Einwirkung beendigt zu sein, da bei einem darauffolgenden Erhitzen auf 70° keine weitere Veränderung eintrat. Hauptfraktion: 8,2 g bei 148—149,5° unter 12—13 mm Druck. Dieses ist 94% der theoretischen Menge von Tetrabrombutan.

Bei der Reaktion findet in der Tat auch etwas Entwicklung von Bromwasserstoff statt, und man kann namentlich bei den langsamer ausgeführten Versuchen und bei höherem Erhitzen (105—110°) aus den Nachläufen der Destillation oder besser als Rückstand bei der Wasserdampfdestillation das in Rhomben kristallisierende Hexabromcyclobutan isolieren; ferner eine sehr geringe Quantität einer Substanz, die in sehr zarten, farblosen Nadeln kristallisiert; die Menge war indessen zu klein, um eine Untersuchung zu ermöglichen.

In keinem Falle hatte das Produkt einen scharf ausgesprochenen Siedepunkt, und wurde es, um es weiter zu reinigen und wenn mög-

lich von Hexabromsubstanz zu befreien, nochmals mit Wasserdampf destilliert.

A. Die Hauptfraktionen der Versuche III—VI (14,7 g) wurden zusammen mit Wasserdampf übergetrieben, wobei nur eine sehr geringe Menge Nadeln sich im Rückstande zeigten. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Im Vacuum destilliert es bei 136—138,5° C. unter 10 mm Druck.

Hauptfraktion: 5,2 g bei 137—138,5° C.

1. 0,3777 g Substanz gab 0,1800 g CO_2 und 0,0562 g H_2O.
2. 0,4417 g Substanz gab 0,2096 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
3. 0,3133 g Substanz gab 0,1428 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

0,1721 g Substanz gab 0,3458 AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_4H_4Br_4$: C 12,91, H 1,08, Br 86,01.
Berechnet für $C_4H_6Br_4$: C 12,84, H 1,62, Br 85,54.
Gefunden: 1. C 13,00, H 1,66.
Gefunden: 2. C 12,94, H 1,66.
Gefunden: 3. C 12,43, H 1,64.
Br 85,85.

Die Substanz ist also ein Tetrabrombutan.

B. Alle anderen Teile, ungefähr 13,68 g, wurden während der Wasserdampfdestillation in zwei Fraktionen gesammelt und machte die erste beinahe $^2/_3$ des Ganzen aus.

B. 1. Hauptfraktion 7,75 g bei 139—145° unter 10 mm Druck.
B. 2. Hauptfraktion 3,10 g bei 150—155° unter 12 mm Druck.

B. 2. wurde analysiert:
0,5223 g Substanz gab 0,2416 g CO_2 und 0,0739 g H_2O.
0,2249 g Substanz gab 0,4535 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_4H_6Br_4$: C 12,84, H 1,62, Br 85,54.
Gefunden: C 12,62, H 1,58, Br 85,81.

Die Franktion B. 2 wurde wieder destilliert, aber die Menge war zu gering, um den Siedepunkt mit Genauigkeit beobachten zu können.

Die Hauptfraktion destillierte bei 151—152° unter 12 mm Druck.

0,2231 g Substanz gab 0,1038 g CO_2 und 0,0317 g H_2O.

Gefunden: C 12,69, H 1,59.

Es konnte kein Unterschied zwischen den beiden Teilen A und B. 2 wahrgenommen werden, mit Ausnahme in Siedepunkt und

Dichte. Die Löslichkeiten, so weit geurteilt werden konnte, sind in beiden Fällen dieselben.

Das Tetrabrombutan ist ein farbloses Öl von angenehmem, kampferartigem Geruch. Es ist mischbar mit Äther, Chloroform und Benzol, nicht mit den Alkoholen, aber in ihnen leicht löslich (z. B. im anderthalbfachen Gewicht Holzgeist).

A. $d_4^0 = 2{,}562$, $d_4^{20} = 2{,}529$, $n_D^{20} = 1{,}60771$.

Molekularrefraktion ber. 52,02, gef. 51,12.

B. 2. $d_4^0 = 2{,}584$.

Der Siedepunkt der Substanz ist schwierig zu verstehen, namentlich da das niedriger siedende Öl von A nach zweimonatlichem Stehen einen höheren Siedepunkt besafs, und dann fast konstant bei 151° C. unter 13 mm Druck siedete. Der Unterschied zwischen dieser Temperatur und 137,5—138,5 ist zu grofs, um ihn auf die geringere Druckdifferenz (3 mm) zurückführen zu können, und mag einer langsameren Isomerisation der Substanz zuzuschreiben sein.

ε) Tetrabrombutan und Brom.

Das Bromid wird, wenn man es aufs neue mit Brom unter Zusatz von Eisenpulver behandelt, nicht glatt weiter substituiert, sondern es verliert dabei viel Bromwasserstoff; aus dem öligen Reaktionsprodukt kristallisierte ein wenig Hexabromcyclobutan.

Schmelzpunkt 179° (erweicht 175°), schmilzt wieder 173° C.

Hexabromcyclobutan 182°, schmilzt wieder 177° C.

Gemenge 176—179°, schmilzt wieder 175° C.

Das Tetrabrombutan mufs deshalb eine kleine Quantität 1,2,3,4-Tetrabromcyclobutan enthalten. Der niedrige Prozentsatz von Wasserstoff in der Fraktion B. 2 scheint auch auf diese Annahme zu deuten. Unglücklicherweise fehlt eine Methode, um es abzuscheiden oder in gröfseren Mengen zu gewinnen.

ζ) Tetrabrombutan und Silberoxyd.

Frisch gefälltes, in Äther suspendiertes Silberoxyd reagiert auf das Tetrabrombutan nur träge.

2 g wurden in wenig Äther mit aus 10 g Silbernitrat gefälltem Silberoxyd geschüttelt, jedoch ergab 24stündiges Schütteln auf der Schüttelmaschine nur 0,44 g AgBr. Der Rückstand wurde mit einer anderen gleichen Menge Silberoxyd für drei Tage agitiert und gab

0,84 g AgBr. Die nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuum bei einer nicht über 15° C. steigenden Temperatur zurückbleibende Ölmenge war zu gering für weitere Untersuchung.

η) Tetrabrombutan und Kali.

Mit alkoholischer Kalilauge dagegen reagiert das Tetrabrombutan schon in der Kälte unter glatter Abspaltung von genau 2 Mol. Bromwasserstoff (nicht von Brom).

Die Lösung des Bromids in wenig Holzgeist wurde mit einem Überschufs von 20prozentigem methylalkoholischem Kali versetzt; unter Wärmeentbindung schied sich sogleich Bromkalium ab. Nach kurzem Stehen fällte ich das entstandene ungesättigte Bromid mit Wasser aus.

Bromkalium in der wässerigen Lösung. Diese wurde neutralisiert und genau mit N/10 $AgNO_3$ mafsanalytisch bestimmt; dieses gab:

I. Aus 2 g $C_4H_6Br_4$: $AgNO_3$ = 106 ccm.
Berechnet für 2HBr = 107 ccm.

II. Aus 2,3 g $C_4H_6Br_4$: $AgNO_3$ = 126 ccm.
Berechnet für 2HBr = 123 ccm.

III. 2 g Tetrabrombutan wurden eine Stunde lang mit 8 Mol. KOH in 20prozentiger methylalkoholischer Lösung gekocht und das entwickelte Gas durch Silbernitratlösung in Brom geleitet. Kein Gas entwich durch das letztere, und nach der Entfernung des Broms blieb ein kleiner Rückstand eines farblosen Öls; das Silbernitrat war zum Teil zu metallischem Silber reduziert. Das durch das Kali abgespaltene Brom betrug 3,53 Atome, so dafs fast die ganze Substanz zersetzt war. Das sich entwickelnde Gas konnte entweder Diacetylen sein durch Abspaltung von 4HBr, oder Acetylen durch Entfernung von 2HBr + 2Br:

$CHBr_2 . CH_2 . CH_2 . CHBr_2 - 4HBr \longrightarrow CH{\equiv}C . CH{\equiv}CH.$

$CHBr_2 . CH_2 . CH_2 . CHBr_2 - 2HBr - 2Br \longrightarrow 2CH{\equiv}CH.$

Dieser Versuch wurde nicht wiederholt.

ϑ) Das ungesättigte Bromid. $C_4H_4Br_2$.

Da es sich schon beim Aufbewahren und beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck polymerisiert, wurde es sogleich im Vacuum destilliert und auf sein Verhalten gegen Brom geprüft. Sdp. ca. 47 bis 48° unter 14 mm Druck; d^0_4 = 1,99.

Leichtflüchtige, schwach stechend riechende Flüssigkeit, unbeständig gegen Permanganat.

1. 0,3946 g Substanz gab 0,3286 g CO_2 und 0,0669 g H_2O.
2. 0,2323 g Substanz gab 0,1935 g CO_2 und 0,0426 g H_2O.

$C_4H_4Br_2$. Berechnet: C 22,65, H 1,90.
Gefunden: 1. C 22,71, H 1,90.
Gefunden: 2. C 22,71, H 2,04.

b) Verhalten gegen Brom.

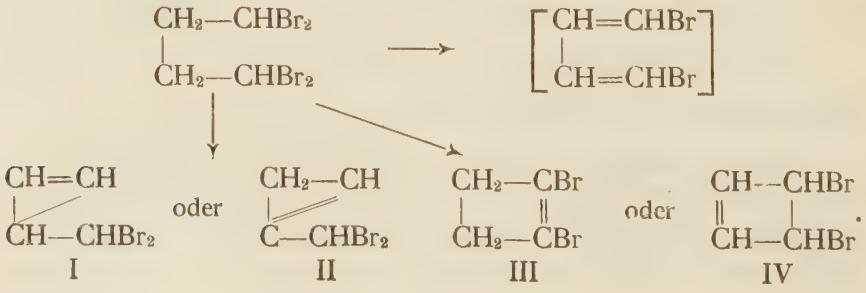
Das ungesättigte Dibromid vermag sich nur mit einem Molekül Brom zu verbinden. Da es nicht möglich war, die Additionsprodukte ohne Zersetzung zu destillieren, wurde die zur Analyse verwandte Substanz nach dem Trocknen der Chloroformlösung mit Natriumsulfat durch Abdunsten des Chloroforms bis zur Gewichtskonstanz isoliert. Zwei verschiedene Präparate wurden analisiert:

I. Das Tetrabrombutan wurde eine halbe Stunde lang gekocht.
II. Kali wirkte 20 Minuten in der Kälte ein.

I. 0,0914 g Substanz gab 0,1831 g AgBr (nach Carius).
II. 0,1423 g Substanz gab 0,2910 g AgBr (nach Carius).

Berechnet für $C_4H_4Br_4$: Br 86,01%.
Berechnet für $C_4H_6Br_4$: Br 85,54%.
Berechnet für $C_4H_4Br_6$: Br 90,02%.
Gefunden: I. 85,25%, II. 87,02%.

Somit hat das ungesättigte Dibromid nicht die Konstitution eines Dibrombutadiëns; bei der Einwirkung von Ätzkali auf das Tetrabrombutan ist ein Ringschluſs eingetreten, entweder zu einem Cyclobutan- oder wahrscheinlicher zu einem Cyclopropanderivat.



Formel III ist unhaltbar, da in diesem Falle die Addition von zwei Atomen Brom das kristallinische 1,1,2,2-Tetrabromcyclobutan vom Schmelzpunkt 126° C. geben würde. Aber selbst nach längerem Stehen im Eiskasten wurden aus dem öligen Produkt keine Kristalle erhalten.

Ähnliche Fälle von Ringschluſs durch die Einwirkung alkoholischer Alkalien sind nicht unbekannt. So hat z. B. Willstätter[1]) gezeigt, daſs bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf α,α_1-Dibromtrimelinsäureester, Δ^1-1,2-Cyclopentendicarbonsäure erhalten wird.

c) Einwirkung von Brom auf Cyclobutenjodid.

Gegen Brom und Eisenpulver verhält sich das Cyclobutenjodid so wie das Bromid, es gibt auch Tetrabrombutan. Aber bei dem Jodid findet auch ohne Gegenwart von Eisen äuſserst leicht die Ringöffnung statt. Das kristallisierte Jodid wird durch Bromdampf alsbald verflüssigt. Trägt man die Kristalle in kleinen Portionen in gekühltes Brom ein, so wird unter heftiger Reaktion das Jod verdrängt und zugleich noch Brom addiert. Bei der Destillation der gebildeten Bromverbindung beobachtete ich einen Vorlauf, wahrscheinlich von Cyclobutendibromid.

Versuch I. 4 g Jodid wurden mit 0,1 g Eisenpulver in ein kleines Kölbchen gebracht und 4,6 g Brom (2 Mol.) schnell zugegeben. Eine lebhafte Reaktion fand statt; Jod schied sich ab und es entwickelte sich eine geringe Menge HBr oder HJ. Nach Entfernung des Jods und überschüssigen Broms hinterblieb ein farbloses Öl, welches bei 148—149° unter 13 mm Druck überging.

Versuch II. 3 g fein gepulvertes Jodid wurden in kleinen Quantitäten in 5 g durch Wasser gekühltes Brom eingetragen. In diesem Falle fand ebenso eine lebhafte Reaktion statt, und das Produkt ging meistenteils bei 163° C. unter 27 mm Druck über. Dieses wurde analysiert und zeigte die Zusammensetzung des Tetrabrombutans.

0,3460 g Substanz ergab 0,1585 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_6Br_4$: C 12,84, H 1,62.
Gefunden: C 12,49, H 1,75.

---

1) Ber. 28, 665 (1895).

3. 1-Brombutadiën.

$CHBr:CH.CH:CH_2$.

Butadiëndibromid aus α-Tetrabromid.

15 g Tetrabromid (davon 7 g von Herrn Prof. Willstätter) (Schmp. 118° C.), wurden in 50 ccm Alkohol aufgelöst und mit 40 g Zinkstaub nach den Angaben von Thiele[1]) reduziert. Die Reaktion setzte bei 40—45° unter starker Wärmeentwicklung ein, war aber durch Kühlung leicht zu mäfsigen. Das entweichende Gas wurde von Alkohol und Wasser befreit und durch auf —15° C. gekühltes Chloroform aufgenommen. Diese Lösung wurde sofort mit Brom titriert, in derselben Weise wie bei der oben beschriebenen Darstellung von Cyclobutendibromid. Beim Abdunsten des Chloroforms und Abkühlen kristallisierte das Butadiëndibromid sofort aus, wobei nur eine geringe Menge von Öl den Kristallen anhaftete[2]). Das Dibromid bildet farblose, sechsseitige Blättchen vom Schmp. 53—54° C. Ausbeute 7,3 g, i. e. 85% der Theorie.

Einwirkung von Kali auf Butadiëndibromid.

Für den Vergleich mit dem oben erwähnten Bromide $C_4H_4Br_2$ (aus Tetrabrombutan) namentlich hinsichtlich der Bromaddition habe ich das noch unbekannte Brombutadiën untersucht. Es läfst sich aus dem Butadiëndibromid (vom Schmp. 53—54°) nach dem für Δ^1-Bromcyclobuten angegebenen[3]) Verfahren gewinnen, nämlich beim Erwärmen mit pulverförmigem Ätzkali auf 75°. Dabei entweicht ein wenig von einem Kohlenwasserstoff, der mit Silbernitrat eine weifse Fällung gibt, und das ungesättigte Bromid destilliert in einer Ausbeute von 40% des Ausgangsmaterials. Es wird durch Destillation von beigemischtem Kohlenwasserstoff getrennt. Sdp. 92—94° (corr.); $d^0_4 = 1{,}416$.

0,0668 g Substanz gab 0,0939 g AgBr (nach Carius).

C_4H_5Br. Berechnet: Br 59,82. Gefunden: 60,15.

Von 10 g Dibromid erhitzt mit 15 g Kali wurden 3,9 g Brombutadiën erhalten.

---

1) Ann. 308, 333 (1899).
2) Vergl. Thiele, l. c., Griner, C. R. 116, 724 (1892); 117, 553 (1893).
3) R. Willstätter und W. v. Schmädel, Ber. 38, 1998 (1905).

Das Brombutadiën ist eine leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von starkem, vinylbromidähnlichem Geruch; es ist mischbar mit Äther, Alkohol und Petroläther. Beim Aufbewahren verwandelt sich das Bromid in eine dunkelbraune, konsistente Masse von geringer Löslichkeit, anscheinend ein Polymerisationsprodukt.

4. 1,1,2,3,4-Pentabrombutan.

$CHBr_2 . CHBr . CHBr . CH_2Br.$

Brombutadiën verbindet sich mit 2 Mol. Brom. Die Addition findet langsamer statt als bei dem Butadiën; ebenso wie bei diesem findet die Aufnahme des zweiten Moleküls erheblich langsamer statt als die des ersten. Das Pentabrombutan wurde durch Verflüchtigung mit Wasserdampf und Destillation im Vacuum gereinigt. Es ist ein farbloses, schweres, schwach stechend riechendes Öl, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Äther und Chloroform. Siedepkt. ca. 165 bis 170° unter 10 mm Druck. $d^0_4 = 2{,}78$.

0,3644 g Substanz gab 0,1437 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.
0,2904 g Substanz gab 0,6203 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_5Br_5$. Berechnet: C 10,60, H 1,11, Br 88,28.
Gefunden: C 10,75, H 1,18, Br 88,26.

Das analysierte ölige Bromid war ein Gemisch von zwei kristallisierenden Isomeren, und zwar liegt hier sehr wahrscheinlich der nämliche Fall von Stereoisomerie vor wie bei den zwei Bromiden des Butadiëns. Bei längerem Stehen kristallisierten daraus lange Prismen vom Schmp. 108° (nach Umkristallisieren aus Alkohol) und rhombenförmige Täfelchen vom Schmp. 57—58° (aus Holzgeist). Das niedriger schmelzende Pentabromid ist leichter löslich in Petroläther, seine Zusammensetzung stimmt mit der des flüssigen Gemisches überein.

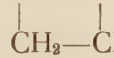
0,0723 g Substanz gab 0,1504 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_5Br_5$. Berechnet: Br 88,28. Gefunden: Br. 88,52.

III. Kapitel.

Bromsubstitutionsprodukte des Cyclobutans.

1. 1,1-Dibromcyclobutan.



Darstellung von Δ^1-Bromcyclobuten.

Dieses wurde durch Erhitzen von Cyclobutendibromid mit überschüssigem Ätzkali, nach den Angaben von R. Willstätter und W. v. Schmädel[1]), dargestellt. Aus 20 g Dibromid wurden 11,6 g Bromcyclobuten, i. e. 88,5% der Theorie, erhalten.

11,6 g Δ^1-Bromcyclobuten wurden in überschüssiger, 33prozentiger Eisessig-Bromwasserstoffsäure (100 g) aufgelöst. In einigen Tagen verlief die Anlagerung von Bromwasserstoff vollständig. Das wieder isolierte Bromid wurde zunächst im Vacuum, dann mehrmals unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Zwischen 158—161° gingen 10,7 g über und bei der Wiederholung die Hauptmenge konstant bei 157,0—158,5° (korr.). Das Additionsprodukt unterscheidet sich also vom 1,2-Dibromcyclobutan durch den um ca. 15° niedrigeren Siedepunkt. Sehr wahrscheinlich war auch etwas von diesem 1,2-Bromid zurückgebildet und in dem nicht unbeträchtlichen Nachlauf enthalten; es war aber nicht möglich, aus diesem das höher siedende Bromid rein zu isolieren.

Das Cyclobutylidenbromid ist ein mit den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mischbares Öl.

D_4^0: 1,960, D_{20}^{20}: 1,933, $n_D^{20} = 1{,}53618$.

Molekularrefraktion ber. 34,16, gef. 34,58.

0,1449 g Substanz ergab 0,1203 g CO_2 und 0,0395 g H_2O.
0,1816 g Substanz ergab 0,3189 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_6Br_2$. Ber.: C 22,43, H 2,83, Br 74,76.
Gef.: C 22,64, H 3,05, Br 74,72.

Das 1,1-Dibromcyclobutan ist schon von N. Kishner[2]) als Zwischenprodukt bei der Bildung von Cyclobutanon aus Bromcyclo-

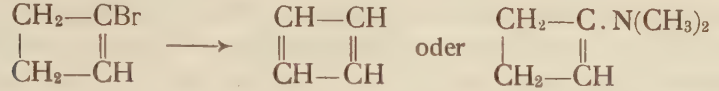
---

1) Ber. 38, 1998 (1905).
2) J. Russ. Phys.-chem. Ges. 37, 106 (1905); C. C. 1905, I, 1220.

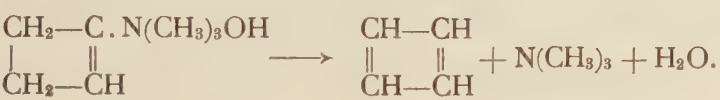
butancarbonsäureamid erhalten worden; er verzeichnet den Siedepunkt 159—161° und $D_{20}^{20} = 1{,}8934$. Kishner gibt bereits an, dafs dieses Bromid beim Erwärmen mit Semicarbazid das Semicarbazon des Cyclobutanons liefert.

Bromcyclobuten und Dimethylamin.

In der Hoffnung, Cyclobutadiën darzustellen, wurde der Versuch gemacht, ein Molekül HBr, durch Einwirkung von Dimethylamin bei höherer Temperatur, vom Bromcyclobuten abzuspalten. Diese Einwirkung konnte auch den Ersatz des Bromatoms durch die Aminogruppe zur Folge haben:



indem Δ^1-Dimethylaminocyclobuten gebildet würde. Dieses sollte, bei der oben erwähnten Methode der erschöpfenden Methylierung und darauf folgenden Destillation des Ammoniumhydroxyds das gewünschte Cyclobutadiën geben:



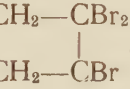
5 g reines destilliertes Bromcyclobuten wurden mit 20 g (2,5 Mol.) einer 25prozentigen benzolischen Dimethylaminlösung in eine starke Einschlufsröhre eingeschmolzen. 24stündiges Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur brachte keine Veränderung hervor. Nach Erhitzen während sechs Stunden auf 140° zeigten sich einige Kristalle in der Flüssigkeit, die sich schwach gelblich gefärbt hatten; die Menge der Kristalle wurde nur wenig vermehrt durch ebenso langes Erhitzen auf 160°, und ein weiteres sechsstündiges Erhitzen auf 180° diente nur dazu, die Farbe der Flüssigkeit dunkler zu machen. Die Lösung zeigte eine grüngelbe Fluoreszenz.

Beim Öffnen des Rohres entwich kein Gas und selbst beim Erhitzen der Röhre auf 80° in heifsem Wasser wurde nur etwas Dimethylamin ausgetrieben, welches vollkommen in Wasser absorbiert wurde. Die benzolische Lösung wurde nun mit Schwefelsäure geschüttelt, um Basen zu entfernen, und nach dem Trocknen

sorgfältig im Vacuum abgedunstet. Dieses hinterliefs 3,5 g einer zähen, braunen Masse, welche wahrscheinlich aus polymerisiertem Bromcyclobuten bestand.

Die in der Röhre enthaltenen Kristalle waren leicht in Wasser löslich und enthielten wahrscheinlich viel Dimethylaminbromhydrat. Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

2. 1,1,2-Tribromcyclobutan.



Das Δ^1-Bromcyclobuten nimmt in Chloroformlösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung glatt ein Molekül Brom auf. Das gebildete Tribromcyclobutan ist ein farbloses, schweres Öl, angenehm kampferartig riechend, mit Alkohol und Äther mischbar. Es ist etwas flüchtig, auch mit Wasserdampf destillierbar; nur ganz trocken läfst es sich unverändert aufbewahren.

Siedepunkt unter 19—20 mm Druck: 109—110° (Quecksilber im Dampf). $D^0_4 = 2{,}374$.

0,1795 g Substanz ergab 0,1093 g CO_2 und 0,0310 g H_2O.
0,1553 g Substanz ergab 0,2982 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_5Br_3$. Berechnet: C 16,38, H 1,71, Br 81,91.
Gefunden: C 16,60, H 1,92, Br 81,71.

Einwirkung von Brom.

2 g Tribromcyclobutan wurden mit 2,37 g Brom (4 Mol.) in einer wohl verschlossenen Flasche für vier Monate bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Keine Veränderung konnte wahrgenommen werden; beim Öffnen der Flasche entwich kein Bromwasserstoff. Das nach Entfernung des Broms zurückbleibende Öl war unverändertes Tribromcyclobutan, und zwar 1,7 g vom Siedepunkt 110—114° unter 21 mm Druck. Die Substanz ist also gegen Brom allein sehr beständig.

Einwirkung von Brom bei Gegenwart von Eisenpulver.

2,3 g Tribromcyclobutan, 0,1 g Eisenpulver und 2 g Brom (2 Mol.) wurden in dem für Cyclobutendibromid angewandten

Apparat gebracht und langsam erhitzt. Die Reaktion begann bei 65°, wurde energisch bei 70° und dann, wie bei Cyclobutendibromid, etwas stürmisch. Der Bromwasserstoff wurde in Wasser aufgefangen und betrug 70,5% von 1 Mol. HBr.

Den Kolbenrückstand destillierte ich in zwei Fraktionen mit Dampf, ohne ein reines Produkt zu erhalten. Die beiden Teile waren zu wenig für eine Vacuumdestillation und selbst nach langem Stehen im Eiskasten trat keine Kristallisation ein.

Verhalten von Tribromcyclobutan gegen Silberoxyd.

Silberoxyd reagiert auch langsam auf die Tribromverbindung und scheint sie zu zerstören.

1 g Tribromcyclobutan wurde in wenig Äther mit dem aus 3,5 g Silbernitrat frisch gefällten Silberoxyd versetzt und zwei Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Das Gewicht des erhaltenen AgBr betrug 0,15 g, welches $^1/_4$ Äquivalent Brom entspricht. Das zurückgewonnene Öl wurde aufs neue mit sechs Äquivalenten Silberoxyd für 24 Stunden geschüttelt; AgBr erhalten = 0,17 g.

Das zurückgewonnene Öl schien gesättigt zu sein; Hinzufügen von Brom und späteres Entfernen des Überschusses brachte keine Gewichtsveränderung hervor (0,6 g aus 0,6 g). Die Analyse ergab:

0,2431 g Substanz, 0,4664 g AgBr.

$C_4H_5Br_3$. Berechnet: Ag 81,91. Gefunden: 81,64.

Die Substanz ist deshalb unverändertes Tribromcyclobutan. Der Versuch wurde nicht wiederholt.

Einwirkung von Kali.

3. Δ^1-1,2-Dibromcyclobuten.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}CBr \\ | \quad\quad \| \\ CH_2\text{—}CBr \end{array}.$$

Wenn man die Tribromverbindung mit 20prozentiger methylalkoholischer Kalilauge vermischt, so beginnt in ein paar Minuten die Abscheidung von Bromkalium, während die Flüssigkeit sich erwärmt. Nur ein Molekül Bromwasserstoff wird leicht abgespalten. Ich erhitzte 30 g Tribromcyclobutan mit 172 g Lauge (6 Mol.) zwei Stunden lang und fällte das Reaktionsprodukt mit der dreifachen Menge Wasser aus. Das schwere Öl wurde abgelassen, gewaschen

und mit Chlorcalcium getrocknet; die Ausbeute betrug 18,1 g (d. i. 83% der Theorie). Das rohe Dibromid ist für die Verarbeitung auf Tetrabromcyclobutan hinlänglich rein; die Destillation bedingt Verluste, da die Substanz sehr zur Polymerisation neigt.

Das Dibromcyclobuten siedet bei 155—156°; es ist ein leicht flüchtiges Öl, dessen Geruch an Vinylbromid erinnert. Mischbar mit Äther und Alkohol. $D^0_4 = 2{,}036$.

0,0891 g Substanz gab 0,1584 g AgBr (nach Carius).

$C_4H_4Br_2$. Berechnet: Br 75,47. Gefunden: 75,65.

4. Die polymere Form.

$(C_4H_4Br_2)_x$.

Schon beim Stehen über Nacht begann das ungesättigte Bromid sich zu polymerisieren, aber vollständig wurde diese Umwandlung auch bei wochenlangem Aufbewahren nicht. Das als Hauptprodukt gebildete Polymere hinterblieb beim Aufnehmen der halbfest gewordenen Masse mit Äther als ein in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig u. a. unlösliches, nicht schmelzbares, weifses Pulver. Es liefs sich aus Benzol und Xylol, worin es sehr schwer löslich ist, umkristallisieren und war dann bei sehr starker Vergröfserung als kristallinisches Aggregat zu erkennen.

0,0162 g Substanz ergab 0,0287 g AgBr (nach Carius).

$(C_4H_4Br_2)_x$. Berechnet: Br 75,47. Gefunden: Br 75,39.

Oxydation von Dibromcyclobuten.

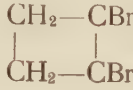
Bei vorsichtiger Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die mit Magnesiumsulfat neutral gehaltene, gekühlte alkoholische Lösung von Dibromcyclobuten gelingt es nicht, das Bromid zu einem Glykol zu oxydieren, was sich durch die Stellung des Broms an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen erklärt. Wendet man die für ein Atom Sauerstoff berechnete Menge Permanganat an, so bleibt das Bromid grofsenteils unangegriffen und wird zum Teil weiter oxydiert. Als einziges Oxydationsprodukt läfst sich Bernsteinsäure isolieren. Diese wurde nach dem Verjagen des Alkohols und Ansäuern durch Extrahieren mit Äther gewonnen. Sie war bromfrei und schmolz bei 184°; ihre Identität stellte ich durch Titration fest:

0,1100 g Substanz (Rohprodukt) erforderten zur Neutralisation 18,3 ccm $^1/_{10}$-n. Alkali. Berechnet für $C_5H_6O_4$ 18,6 ccm.

Aus 3 g Dibromcyclobuten wurde 0,5 g Bernsteinsäure erhalten, d. i. 28,6% der Theorie.

Das nach mehreren Oxydationen zurückbleibende Öl wurde durch Umwandlung in Tetrabromcyclobutan vom Schmp. 126° identifiziert. Das Produkt schmolz bei 123°, ein Gemisch mit reinem Tetrabromcyclobutan bei 123°.

5. 1,1,2,2-Tetrabromcyclobutan.



Das Δ^1-Dibromcyclobuten verbindet sich in kalter Chloroformlösung langsam mit Brom; beim Erwärmen auf etwa 40° verläuft die Addition schnell und quantitativ. Beim Eindunsten der Lösung bleibt das reine Tetrabromid in prächtigen Kristallen zurück; es läßt sich schön umkristallisieren aus Petroläther, worin es freilich schon kalt leicht, in der Wärme recht leicht löslich ist. Noch leichter löst sich die Substanz in Äther, Alkohol, Holzgeist und sehr leicht in Chloroform, Aceton und Benzol.

Von 14,1 g Dibromcyclobuten wurden 24 g Tetrabromcyclobutan erhalten, d. i. 96,9% der Theorie.

Das Tetrabromcyclobutan bildet flache, sechseckige und rhombenförmige Tafeln vom Schmp. 126°; beim Mischen mit dem etwas ähnlichen α-Butadiëntetrabromid wird der Schmelzpunkt um etwa 50° erniedrigt. Die Substanz besitzt einen kampferartigen, die Augen etwas reizenden Geruch. Im Vacuum ist sie unzersetzt destillierbar.

0,3209 g Substanz gab 0,1536 g CO_2 und 0,0338 g H_2O.
0,1316 g Substanz gab 0,2669 g AgBr (nach Carius).
$C_4H_4Br_4$. Berechnet: C 12,91, H 1,08, Br 86,01.
Gefunden: C 13,05, H 1,13, Br 86,30.

Verhalten gegen Kali.

Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali verliert die Verbindung lediglich Brom. Sie wird wieder in das Δ^1-Dibromcyclobuten zurückverwandelt, das ich an der Polymerisation und mittels erneuter Bromaddition erkannte.

5 g Tetrabromcyclobutan, in 10 ccm heifsem Methylalkohol aufgelöst, wurden mit 15 g 20prozentigem methylalkoholischem Kali während 20 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, wobei eine bedeutende Menge Kaliumbromid sich absetzte. Die gekühlte Flüssigkeit wurde dann in das acht- bis zehnfache Volumen Wasser gegossen, das Öl in einem kleinen Scheidetrichter abgehoben und das Bromkalium durch Titration mit $^1/_{10}$-n-Silbernitrat bestimmt.

Gewicht des Öls (feucht), 2,70 g, i. e. 95% der Theorie.

Brom in der wässerigen Lösung 2,2 g. Nach der Theorie, aus 5 g $C_4H_4Br_4$, 2,15 g.

Da man erwarten würde, Kaliumbromat in der Lösung zu finden, so wurde nach Kochen von 10 g Tetrabromcyclobutan mit Kalilösung die wässerige Flüssigkeit darauf untersucht. Zu diesem Zweck wurde sie nach Abscheidung des Öls mit HNO_3 neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Von diesem Rückstand (12 g) verbrauchten 2 g 73 ccm N/10 $AgNO_3$. 2 g im Platintiegel zur Rotglut erhitzt verbrauchten 75,5 ccm N/10 $AgNO_3$. Die Bromatmenge ist also sehr gering; dies ist wahrscheinlich der Oxydation des Dibromcyclobutens zuzuschreiben; der Ertrag des letzteren wird durch länger fortgesetztes Kochen mit Kali sehr vermindert. Von einem Teil des Öls, welches für einige Wochen zur Bildung der polymeren Modifikation aufbewahrt worden war, schieden sich auch einige kleine Kristalle ab, welche in Wasser leicht löslich waren und bei 183° schmolzen. Diese bestanden wahrscheinlich aus Bernsteinsäure.

Um das erhaltene Öl zu identifizieren, wurde es mit überschüssigem Brom gemischt; das gereinigte Produkt kristallisierte zum Teil. Die auf Ton abgepreßten Kristalle schmolzen bei 119°, eine Mischung mit Tetrabromcyclobutan (126°) zeigte den Schmelzpunkt 124°.

Das unkristallisierbare braune Öl enthielt wahrscheinlich ein Polymeres des Dibromcyclobutens, welches kein Brom, oder weniger als zwei Atome Brom, aufnahm.

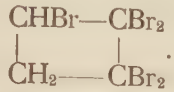
0,2493 g Substanz gab 0,4682 g AgBr.

Berechnet für $C_4H_4Br_4$: Br 86,01%.
Berechnet für $C_4H_4Br_2$: Br 75,47%.
Gefunden: Br 79,92%.

Die Beimischung von etwas Chloroform in dem Öl hatte den Einfluß, das Gewicht von Halogensilber zu vergrößern.

Einwirkung von Brom auf Tetrabromcyclobutan.

6. 1,1,2,2,3-Pentabromcyclobutan.



Das Tetrabromcyclobutan löst sich in Brom unter Wärmeabsorption auf. Substitution tritt ein, wenn man ein wenig Eisenpulver hinzufügt und gelinde erwärmt; ich wandte 2 Mol. Brom an und beobachtete, dafs fast die Hälfte als Bromwasserstoff entweicht. Das Reaktionsprodukt war im wesentlichen ein Gemisch von Pentabrom- und Hexabromcyclobutan, die sich sowohl mit Wasserdampf, wie bei der Vacuumdestillation miteinander verflüchtigten. Die Reindarstellung der Pentabromverbindung gelang nur durch möglichst vollständiges Auskristallisierenlassen des Hexabromides bei längerem Aufbewahren im Eisschrank und dann durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck.

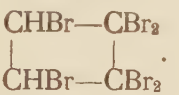
Das Pentabromcyclobutan siedet ungefähr[1]) zwischen 175 und 185° unter 19 mm Druck. Es ist ein farbloses, terpenähnlich riechendes Öl, nicht mischbar mit Alkohol, aber darin leicht löslich, noch leichter in Petroläther, mit Äther und Chloroform mischbar.

$D_4^{20} = 2{,}88.$

0,4375 g Substanz gab 0,1714 g CO_2 und 0,0251 g H_2O.

$C_4H_3Br_5$. Berechnet für C 10,65, H 0,67.
Gefunden: C 10,68, H 0,64.

7. 1,1,2,2,3,4-Hexabromcyclobutan.



Aus dem Tetrabromcyclobutan entstand durch Einwirkung von Brom und Eisen bei 50 bis gegen 80°, aber auch ohne Eisen im Einschlufsrohr bei höherer Temperatur das Hexabromderivat, das infolge seiner grofsen Kristallisationsfähigkeit leicht rein zu isolieren ist. Ich erhielt es auch oft bei der Bromierung von 1,2-Di-

---

1) Für eine genauere Beobachtung war die Substanz nicht ausreichend.

bromcyclobutan, nämlich als Nebenprodukt bei langsamer Behandlung mit Brom und Eisenpulver, in erheblicher Ausbeute beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohre auf 180—200°, namentlich bei Gegenwart von etwas Jod, und zwar dann neben Tetrabrombutan.

Die Hexabromverbindung wird zweckmäfsig aus Benzol umkristallisiert; sie bildet immer rhombenförmige Täfelchen, die mitunter durch Abstumpfung an zwei Ecken sechseckig werden. Schmelzpunkt scharf bei 186,5° (korr.); beim Erhitzen im Reagierrohr dissoziert die Substanz, so dafs Brom frei wird.

Das Bromid ist schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton, sehr schwer in Petroläther; mit Wasserdampf ist es sehr schwer flüchtig.

0,2642 g Substanz gab 0,0874 g CO_2 und 0,0105 g H_2O.
0,0980 g Substanz gab 0,20775 g AgBr (nach Carius).

[$C_4H_4Br_6$. Berechnet: C 9,02, H 0,75, Br 90,22.]
$C_4H_2Br_6$. Berechnet: C 9,06, H 0,38, Br 90,57.
Gefunden: C 9,02, H 0,44, Br 90,21.

Mit der Beschreibung von A. Sabanejews Hexabromtetramethylen aus Acetylen stimmt meine Verbindung fast vollständig überein; nur schmilzt das Bromid nach Sabanejew bei 172 bis 174°. Nach A. A. Noyes und C. W. Tucker ist der korr. Schmelzpunkt 183,5°.

Lebenslauf.

Ich, James Bruce, wurde am 17. Februar 1871 zu Glasgow geboren als Sohn des Kaufmanns James Bruce und seiner Ehefrau Janet geb. Young. Den ersten Unterricht erhielt ich auf der Allan Glens School in Glasgow. Vom Herbst 1887 an besuchte ich das Technical College meiner Heimatstadt und ging im Wintersemester 1891 nach London als National Scholar im Royal College of Science. Im Januar 1893 wurde ich an der Londoner Universität immatrikuliert. Im Juli 1894 legte ich meine Intermediate Science Examination (London Universität) und Associateship Examination, Royal College of Science, ab, und wurde im Oktober—November 1895 Bachelor of Science der Universität London. Vom Juni bis August 1901 besuchte ich die Universität Greifswald als Student der Chemie.

Von Oktober 1896 an habe ich Chemie unterrichtet, im Jahre 1896—97 im Laboratorium der Royal College of Science, London, 1897—99 in der High School, Newcastle-under-Lyme, und von 1899 an im Technical College, Huddersfield.